Difusão de Estanho e Implantação Iônica de Magnésio em GaAs

Cristiane Silveira Hernandes

Orientador: Prof. Dr. Jacobus W. Swart

Dissertação apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP para a obtenção do título de Mestre em Física.

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida pela aluna Cristiane Silveira Hernandes e aprovada pela comissão julgadora

Jacobus W. Swart
22/12/93.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
1993

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE IF
N.º CHAMADA:
t/UNICAMP/M
H43d
V.
EX.
TOMBO 20319m
PROC. 286/94
C | | D | X |
PREÇO CR$ 800,00
DATA 12/01/94
N.º CPD

IMAGOTECA

CM00052505-5

AGRADECIMENTOS:

Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart pela orientação, incentivo e ensinamentos durante todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Franscisco Carlos de Prince pela co-orientação.

Ao Prof. Dr. Joel P. de Souza (IF/UFRGS) pelas implantações iônicas.

Ao Prof. Dr. Marcio A. A. Pudensi pelas simulações e conselhos sobre o trabalho.

Ao Prof. Sebastião G. dos Santos Filho (LSI/EPUSP) pelo uso do forno RTP.

Aos Profs. Drs. E.P. Giannelis e Yosi D. Shacham e Mr. J. Kraus (Universidade de Cornell/EUA) pelo ensino da receita da emulsão SOG.

Ao Prof. Dr. Luis Carlos Kretly e Emílio Carlos Bertolucci pelo uso do laboratório do Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP.

Ao Prof. Dr. Fernando Cerdeira e Evaldo Ribeiro pelas medidas de Espectroscopia Raman e Fotorefletância e pelas discussões.

Ao Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses, César Augusto Curvello de Mendonça e José Brás Barreto de Oliveira pelas medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Ivan Cisneiros pelas medidas de Espectroscopia Infra-Vermelha.

A Alexandre Lujan pela "co-orientação" desde os tempos da iniciação científica.

A todos do lab. 49 do LPD/IFGW: Celso, Márcio, Márlio, Augusto, Guilherme, Ricardo, Ewerson e Juscelino pela amizade e apoio durante todos estes anos.

A todos do LPD/IFGW: alunos, funcionários e técnicos que colaboraram com este trabalho.

À FAPESP e ao CPqD/TELEBRAS pelo suporte financeiro.

E finalmente a minha família, amigos e amigas que de uma forma ou de outra contribuíram para que eu seguisse em frente.

"Experiments are the only means of knowlegde at our disposal. The rest is poetry, imagination."

Max Planck

Prólogo:

"Pode mesmo suceder que você volte à sua tese dez anos depois. Porque ela ficará como o primeiro amor, e ser-lhe-á difícil esquecê-la. No fundo, será esta a primeira vez que você fez um trabalho científico sério e rigoroso, e isto não é experiência de somenos importância."

Umberto Eco em "Como se Faz uma Tese"

Esta dissertação descreve todo o trabalho de mestrado realizado de março de 1991 à setembro de 1993. O tema escolhido situa-se na área de microletrônica, mais especificamente na parte de processos. Tanto a difusão quanto a implantação iônica de impurezas são processos de dopagem do semicondutor, são etapas na fabricação de circuitos integrados.

Portanto, esta dissertação é dirigida aqueles que estão ou pretedem entrar na área de fabricação de dispositivos semicondutores. Mais do que isso, para aqueles que querem entender um pouco mais sobre o processo de difusão, um fenônemo tão comum e tão explorado na natureza. Trata-se de um trabalho experimental, o que envolve persistência, criatividade, e, no caso de um país como o Brasil, muita paciência. O caminho para quem está ou pretende entrar nesta área não é fácil. Como todo trabalho experimental, exige trabalho árduo e disciplinado para encontar resultados e soluções. Porém, é um trabalho muito gratificante, porque apesar de tratar-se de uma área tecnológica, baseia-se essencialmente na Física e na Química, ou seja, em fenômenos básicos da natureza que a Ciência do Estado Sólido vem estudando ao longo de sua história.

Finalmente, esperamos que esta dissertação sirva não para apontar soluções ou "fórmulas prontas", mais sim para apontar caminhos a serem explorados.

Resumo:

Neste trabalho estudamos duas técnicas de dopagem em semicondutores: difusão e implantação iônica. Realizamos difusão de Estanho em Arseneto de Gálio utilizando como fonte de difusão um filme "Spin-on-Glass" (SOG) dopado, através de processamento térmico rápido. O filme SOG serve tanto de fonte como de proteção da superfície do GaAs contra a perda de Arsênio. Obtivemos camadas $n+$ rasas, com alta concentração de superfície (1-3.10^{18}cm^{-3}) e boa mobilidade (em média 1000cm^2/V.s). Estabelecemos um modelo para a difusão de Estanho dependente da sobre-pressão de vapor de Arsênio baseado nos defeitos pontuais gerados na interface SiO_2/GaAs. O uso de sobre-pressão de As reduz as reações entre o SiO_2 e o GaAs, produzindo assim menos defeitos pontuais (V_{Ga} e Ga_I, entre outros), resultando em menor coeficiente de difusão e maior energia de ativação. A adição de Gálio no filme SOG tem o mesmo efeito, porém em bem menor intensidade. Realizamos também implantação iônica de Magnésio em GaAs. Foram feitas implantações simples e dupla, co-implantando Fósforo. Estudamos o comportamento do Magnésio durante o recozimento pós-implantação. Para dose de 1.10^{14}cm^{-2} e energia de 200keV, obtivemos altas ativações. Os melhores resultados foram obtidos para recozimentos a 900°C/5, 10 e 20s e a 950°C/5s. Com o aumento da dose (1.10^{15}cm^{-2}/100keV), a ativação cai. Porém, quando realizamos a dupla-implantação utilizando mesma dose e energia, a ativação triplicou. Isto demonstrou que o Fósforo está realmente ocupando as vacâncias de Arsênio, aumentando, assim, as vacâncias de Gálio (que serão ocupadas pelo Mg). Estudamos os diversos mecanismos de difusão do Magnésio, incluindo difusão "uphill". Portanto, tanto no caso da difusão de Estanho, quanto na ativação do Magnésio durante o recozimento, observa-se o efeito de defeitos pontuais tipo V_{Ga} e Ga_I. Isto é esperado pelo fato de ambos os dopantes tenderem a substituir posições de Gálio. Este conhecimento permite a otimização dos processos pelo controle da geração destes defeitos pontuais.

Abstract:

In the dissertation, two doping techniques of semiconductors have been studied: diffusion and ion implantation. Diffusion of Tin into GaAs from a Spin-on-Glass (SOG) layer during rapid thermal processing (RTP) has been performed. The SOG film acts as a diffusion source as well as a protecting cap layer against incongruent As loss. Shallow $n+$ junctions with high electron surface concentration (1-3.10^{18}cm^{-3}) and good mobility ($\sim$ 1000cm^2/V.s) have been obtained. A diffusion model has been established based on the point defects generated at the SiO_2/GaAs interface and its dependency on the presence or not of As over-pressure ambient. An As over-pressure ambient reduces the reactions between SiO_2 and GaAs, generating less point defects (V_{Ga} e Ga_I, among others), which results in a lower diffusion coeficient and higher activation energy. The addition of Ga to the SOG film presents the same effect, but much less intense. Ion implantation of Mg into GaAs has been studied. The Mg implantation has been performed in a simple and in a dual process, in this case with the co-implantation of P. The behavior of Mg during annealing after implantation has been analysed. For doses of 1.10^{14}cm^{-2} and energy of 200keV, high electrical activation is obtained for annealing at 900°C for 5, 10 and 20s, and at 950°C for 5s. By increasing the doses to 1.10^{15}cm^{-2} (100keV), a strong reduction in activation is observed. However, by means of dual implantation with P, the activation is increased by a factor of 3. This indicates that P reduces the As vacancies, increasing the Ga vacancies and consequently the activation of the Mg atoms. The different mechanisms of Mg diffusion have been identified, including the uphill diffusion. In both cases, the diffusion of Sn as the activation and diffusion of Mg after ion implantation, the effects of point defects such as V_{Ga} and Ga_I, is observed. This is expected based on the fact that both impurities tend to ocupy Ga sites. This knowledge allows the optimization of the process by controling the generation of the point defects.

Lista de Símbolos:

I $\Rightarrow$ átomo intersticial

A_I $\Rightarrow$ átomo A em um sítio intersticial

V $\Rightarrow$ vacância

V_A $\Rightarrow$ vacância do átomo A

S $\Rightarrow$ átomo substitucional

A_B $\Rightarrow$ anti-sítio: átomo A no sítio do átomo B

$[A]$ $\Rightarrow$ concentração do átomo A

P_A $\Rightarrow$ pressão de vapor de A

e^- $\Rightarrow$ elétron

h^+ $\Rightarrow$ buraco

n $\Rightarrow$ concentração de elétrons

p $\Rightarrow$ concentração de buracos

n_i $\Rightarrow$ concentração intrínseca

E_c $\Rightarrow$ energia da banda de condução do semicondutor

E_v $\Rightarrow$ energia da banda de valência do semicondutor

J $\Rightarrow$ fluxo de impurezas (ou de portadoes)

D $\Rightarrow$ coeficiente de difusão

C $\Rightarrow$ concentração atômica

E_a $\Rightarrow$ energia de ativação

T $\Rightarrow$ temperatura

t $\Rightarrow$ tempo

k $\Rightarrow$ constante de Boltzmann

Φ $\Rightarrow$ dose implantada

E_I $\Rightarrow$ energia da implantação iônica

R $\Rightarrow$ comprimento do caminho total dos átomos implantados

R_p $\Rightarrow$ alcance médio projetado dos átomos implantados

ΔR_p $\Rightarrow$ desvio padrão do perfil implantado (gaussiana)

μ $\Rightarrow$ mobilidade

ρ $\Rightarrow$ resistividade

R_s $\Rightarrow$ resistência de folha

A $\Rightarrow$ ativação dos átomos implantados

C_p $\Rightarrow$ concentração de pico do perfil de dopagem

N $\Rightarrow$ concentração de folha de elétrons

P $\Rightarrow$ concentração de folha de buracos

$\vec{B}$ $\Rightarrow$ campo magnético

v_d $\Rightarrow$ velocidade dos elétrons

q $\Rightarrow$ carga

σ $\Rightarrow$ condutividade elétrica

E $\Rightarrow$ campo elétrico

C_A $\Rightarrow$ capacitância por unidade de área

ε $\Rightarrow$ constante dielétrica do semicondutor

ω $\Rightarrow$ profundidade da camada depletada

Conteúdo

1 Introdução 14

2 Defeitos Pontuais em Semicondutores Compostos 17
- 2.1 Introdução . . . 17
- 2.2 Defeitos Pontuais em Semicondutores Compostos . . . 17
  - 2.2.1 Defeitos Simétricos . . . 18
  - 2.2.2 Defeitos Assimétricos . . . 23

3 Técnicas de dopagem em semicondutores 27
- 3.1 Introdução . . . 27
- 3.2 Difusão . . . 27
  - 3.2.1 Difusão em semicondutores . . . 28
- 3.3 Implantação Iônica . . . 30
  - 3.3.1 Teoria de Alcance . . . 31
  - 3.3.2 Defeitos e recozimento . . . 32
- 3.4 Difusão de Estanho em Arseneto de Gálio . . . 33
  - 3.4.1 Modelo proposto por Shaw . . . 33
  - 3.4.2 Mecanismo de Dissociação Substitucional-Intersticial (SID) . . . 35
  - 3.4.3 Comparação entre os dois modelos . . . 39
  - 3.4.4 Difusão de Gálio em SiO_2 . . . 41
- 3.5 Implantação Iônica de Magnésio em Arseneto de Gálio . . . 44
  - 3.5.1 Revisão Bibliográfica . . . 44
  - 3.5.2 Difusão de Mg durante o recozimento após a Implantação Iônica . . . 50

4 Processo Sol-Gel 54
- 4.1 Introdução . . . 54
- 4.2 Processo Sol-Gel . . . 55
  - 4.2.1 Hidrólise . . . 55
  - 4.2.2 Condensação . . . 56
  - 4.2.3 Transição sol-gel-vidro . . . 57
- 4.3 Fimes "Spin-on-Glass" . . . 58

5 Difusão de Estanho em GaAs 61
- 5.1 Introdução . . . 61
- 5.2 Difusão a partir de SOG da firma FILMTRONICS . . . 61
  - 5.2.1 Forno de Processamento Térmico Rápido . . . 61
  - 5.2.2 Fonte "Spin-on-Glass" . . . 63

5.2.3 Difusão de Sn em GaAs 64
5.2.4 Caracterização das camadas difundidas 64
5.2.5 Análise do filme/fonte e das camadas difundidas 68
5.3 Difusão a partir de SOG preparado na UNICAMP 73
5.3.1 Preparação do filme/fonte SOG 77
5.3.2 Difusão em forno RTP 79
5.3.3 Caracterização das amostras difundidas 81
5.3.4 Análise dos resultados 97

6 Implantação Iônica de Magnésio em GaAs **101**
6.1 Introdução 101
6.2 Procedimentos Experimentais 101
6.3 Caracterização das Amostras e Análise dos Resultados 102
6.3.1 Série I 102
6.3.2 Série II 107
6.3.3 Série III 110

7 Conclusões **113**
7.1 Difusão de Estanho em GaAs 113
7.2 Implantação Iônica de Magnésio em GaAs 113
7.3 Difusão e Defeitos Pontuais 114
7.4 Sugestões 114

Lista de Figuras

2.1 Defeitos Pontuais em semicondutores compostos. 19
2.2 Concentração de vacâncias de Ga e As na superfície de GaAs tipo p versus Sobrepressão de As depois de recozimento à 800°C - 24h[4]. 21
2.3 Configuração atômica do defeito EL2 [5]. 25

3.1 Fluxo de material em um elemento de volume[3]. 28
3.2 Coeficiente de Difusão x Temperatura para diversos dopantes em GaAs[7]. 30
3.3 Calculo Monte Carlo para caminhos de 128 ions de Boro implantados em Si a 50keV[10]. 31
3.4 Boro implantado em Si amorfo - perfís fitados distribuição Pearson IV e pela Gaussiana[10]. 32
3.5 Concentração de Estanho x Profundidade - Comparação entre os perfis teóricos e os dados experimentais - Difusão 800°C- 10min - Perfís teóricos: (A) D= constante; (B) D$\sim$ C; (C) D$\sim$ C^2; (D) D$\sim$ C^3. [12] 37
3.6 Perfis de Concentração de Estanho x Profundidade (para as difusões realizadas nos substratos citados na tabela I) e as curvas teóricas[12]. 38
3.7 Coeficiente de Difusão de Estanho em GaAs x Temperatura. ($\diamond$, $\blacklozenge$)Substratos ricos em Ga, ($\triangle$)Camadas LPE, ($\blacksquare$)Substrato rico em Arsênio - Arnold *et al.*[12]; ($\square$) Willians[15]; (+)Baliga e Gandhi[16]; (A)Goldstein e Keller[17]; (B)Yamazaki *et al.*[18]; (C) Fane e Goss[19]; (D) Arnold *et al.*[12]. 40
3.8 Análise XPS da influência do recozimento a 940K/4hs na interface SiO_2/GaAs. As orientações dos substratos são:(a) (111)B, (b) (111)A e (c) (100)[45]. 42
3.9 Concentração de portadores x Espessura do filme para recozimentos por RTP durante 9s[47]. 43
3.10 Concentração de portadores e Mobilidade x Profundidade[24] 46
3.11 Concentração de Portadores (P_S), Mobilidade(μ_H) e Resistividade(ρ_S) x Temperatura de Recozimento[26] 46
3.12 Ativação Elétrica e Mobilidade em função da temperatura de recozimento (tempo=5s)[30] 49
3.13 Perfil SIMS Concentração Atômica x Profundidade para Implantação de Mg (1.10^{14}/cm^2 / 120keV) - Perfil com e sem recozimento[32] 50
3.14 Esquema e reação do mecanismo SID - A_S = átomo dopante substitucional, h^+ = buraco, A_I = átomo dopante intersticial e V_{Ga} = vacância de Gálio[32] 51
3.15 Esquema e reação do mecanismo "kick-out"- A_S = átomo dopante substitucional, Ga_I = Gálio intersticial, h^+ = buraco e A_I = átomo dopante intersticial[32] . . . 52
3.16 Perfil SIMS e Polaron para Implantação de Mg (1.10^{14}/cm^2/120keV - 750°C-15min) e perfís de Conc. de Vacâncias de Ga e de Ga intersticial simulados por programa BTE [32] 53

4.1 Matriz de formação do gel através das reações de hidrólise e condensação[36]. . . 57
4.2 Gráfico Viscosidade Dinâmica x Tempo para uma solução com razão molar H_2O/TEOS igual a 1,74[41]. 58
4.3 Gráfico Densidade de Corpo x Temperatura para uma solução com razão molar H_2O/TEOS igual a 10 e catalizada com: a) NH_3 e b) HCl[41]. 59
4.4 Esquema de deposição do filme SOG. 60

5.1 Gráfico Temperatura x Tempo - recozimento realizado no forno RTP - 850°C/60s. 62
5.2 Esquema do porta-amostra 62
5.3 Gráfico Espessura do Filme x Velocidade do Rotador 63
5.4 Esquema para medida de Efeito Hall - amostra com quatro contatos ôhmicos e influência do Campo Magnético $\vec{B}$ nos portadores 65
5.5 Perfil de dopagem medido por C-V Eletroquímico - Difusão: 900°C/40s, SOG dopado com Sn e Ga. 67
5.6 Espectro de Fotoluminescência - Difusão: 870°C/60s, SOG com 3% de Sn. 68
5.7 Espectro de Fotoluminescência - Difusão: 870°C/60s, SOG com 3% de Sn. 69
5.8 Espectro FTIR de um filme SOG depois da cura à 175°C, 425°C, e plasma de O_2 em uma faixa de 600-1500 cm^{-1}[42]. 70
5.9 Espectro comparativo entre um filme SOG curado com plasma de O_2 e um SiO_2 térmico[42]. 70
5.10 Espectro IR para amostra 1 - cura: estufa (90°C/30min) e forno convencional (200°C/20min + 300°C/20min + 400°C/30min). 71
5.11 Espectro IR para amostra 2 - cura: placa quente (90°C/90s + 160°C/90s + 260°C/90s) e forno convencional (400°C/30min). 72
5.12 Espectro IR para amostra 3 - cura: placa quente (90°C/90s + 160°C/90s + 260°C/90s) e plasma de O_2 a 400°C/30min. 72
5.13 Espectro RBS para amostra 4 - Filme SOG dopado com Gálio e Estanho sobre GaAs semi-isolante. 74
5.14 Espectro RBS para amostra 5 - Filme SOG dopado com Estanho sobre Silício. . 75
5.15 Medidas SIMS - Concentração atômica x Profundidade - Difusão: 870°C/60s, SOG dopado com 3% de Sn. 76
5.16 Espectro de transmissão Infra-vermelha - Filme SOG com 5% de Sn. 79
5.17 Resistência de Folha x Tempo de recozimento para amostras de GaAs implantadas com Si - os recozimentos foram feitos usando os métodos EOP e Aproximação[44]. 80
5.18 Esquema do porta-amostra utilizado no método EOP. 81
5.19 Filme SOG com 5% de Sn recozido a 900°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x. 82
5.20 Filme SOG com 5% de Sn recozido a 950°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x. 82
5.21 Filme SOG com 10% de Sn recozido a 900°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x. 83
5.22 Filme SOG com 5% de Sn + 4% de Ga recozido a 950°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x. 83
5.23 Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 850°C/60s. . 86
5.24 Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 900°C/60s. . 87
5.25 Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 950°C/60s. . 87
5.26 Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 1000°C/60s. . 88

5.27 Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 1000°C/60s. . 89
5.28 Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 900°C/60s. . 89
5.29 Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 900°C/60s - taxa de aquecimento: 25, 50 e 100°C/s. 90
5.30 Espectros Raman para amostra difundida 850°C/60s, SOG com 5% de Sn e sem sobre-pressão de Arsênio. Medidas feitas em média a: a) 500Å e b) 900Å. 92
5.31 Espectros de Fotoluninescência a 2K para substrato de GaAs sem tratamento: a) Faixa de energia: 1,47 a 1,53eV e b) Faixa de energia: 1,15 a 1,30eV. 94
5.32 Espectros de Fotoluninescência a 2K para amostra difundida 900°C/60s, SOG com 5% de Sn e sem sobre-pressão de Arsênio. a) Faixa de energia: 1,44 a 1,53eV e b) Faixa de energia: 1,07 a 1,30eV. 95
5.33 Espectros de Fotorefletância a 77K - Ref.: substrato de GaAs sem tratamento (referência); Sn1: amostra difundida 850°C/60s, SOG com 5% de Sn e sem sobre-pressão de Arsênio; Sn44: amostra difundida 850°C/60s, SOG com 5% de Sn + 4% de Ga, sem sobre-pressão de Arsênio. 96
5.34 Concentração de Portadores x Profundidade: GaAs:Si ("bulk") após recozimento a 800°C/30min[48]. 97
5.35 Coeficiente de Difusão x Concentração de Portadores - cálculo utilizando Técnica de Boltzman-Matano - Difusão: 900°C/60s, SOG dopado com 5% de Sn, sem sobre-pressão de vapor de As. 98
5.36 Coeficiente de Difusão x 1/T - tempo de difusão: 60s. 99

6.1 Simulação usando o programa TRIM: a) Perfil Conc. de Magnésio x Profundidade para 100keV b) Perfil Conc. de Fósforo x Profundidade para 130keV 103
6.2 Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg01 (850°C - 15s) e IMg02 (850°C - 30s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP. 105
6.3 Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg03 (900°C - 5s), IMg04 (900°C - 10s) e IMg05 (900°C - 20s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP 105
6.4 Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg06 (950°C - 5s), IMg07 (950°C - 10s) e IMg08 (1000°C - 5s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP 106
6.5 Perfil Concentração de Buracos x Profundidade - Amostra IMg05: 900°C/20s . . 107
6.6 Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg17 (900°C/5s) e IMg18 (900°C/20s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP 108
6.7 Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg19 (950°C/5s) e IMg20 (950°C/10s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP 109
6.8 Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg21 (1000°C/2s) e IMg22 (1000°C/5s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP 109
6.9 Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg23 (1050°C/2s) e IMg24 (1050°C/5s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP 110

Capítulo 1

Introdução

Dispositivos semicondutores baseiam-se em dopagens controladas. As regiões ativas (fonte, dreno e canal, por exemplo em um trasistor MESFET) são regiões dopadas de forma controlada, com perfís de dopagem previamente especificados. Esta dopagem pode ser feita de três formas: durante o crescimento do cristal (corpo) ou de camadas epitaxiais, ou de forma seletiva, utlilizando *difusão* ou *implantação iônica.*

A difusão é um fenômeno muito comum na natureza. No caso específico da microeletrônica, a partir de uma determinada temperatura, átomos de impurezas vão caminhar dentro do semicondutor a fim de eliminar o gradiente de potencial químico (ou concentração) entre a fonte de difusão e o substrato. A fonte de difusão pode ser na forma de vapor ou na forma sólida (um filme dopante sobre o substrato, como por exemplo SiO_2 dopado). Neste último caso, um filme de SiO_2 dopado com a impureza que se quer difundir pode ser depositado por CVD (Chemical Vapor Deposition) ou podemos utilizar o material SOG ("Spin-on-Glass"). Este material através do Processo Sol-Gel forma um filme de SiO_2 com qualidade comparável aos obtidos por deposição por CVD. Porém, seu custo de fabricação é bem menor. Em um país de Terceiro Mundo como o nosso, a procura por técnicas mais baratas e de boa qualidade é imprescindível. Basicamente, precisa-se da solução SOG, um rotador ("spinner") que espalhará a solução na superfície do substrato e um sistema de aquecimento simples (placa quente ou estufa e um forno convencional) para realizar a evaporação do solvente. Após esta cura, temos um filme sólido de SiO_2 com boa uniformidade e capaz de suportar processamentos térmicos de mais de 900°C. Este filme, quando dopado com a impureza a ser difundida serve tanto como fonte de difusão, quanto como protetor da superfície do GaAs contra a perda de Arsênio, que ocorre acima de 600°C.

O outro método seletivo de dopar o semicondutor é a implantação iônica. Esta técnica utiliza um implantador de íons que implantará, através de um feixe iônico, as impurezas para a formação da região dopada. Após a implantação muitos defeitos se formam no semicondutor e é necessário um recozimento para eliminar tais defeitos e ativar eletricamente os dopantes. Com esta técnica podemos escolher a dose e a energia com que as impurezas serão implantadas, permitindo controlar melhor o perfil de dopagem do que no caso da difusão. Sua grande desvantagem é o custo elevado do equipamento utilizado.

O Arseneto de Gálio (GaAs) é o mais utilizado dentre os semicondutores compostos. Ele possue determinadas propriedades que permite sua utilização para a fabricação de dispositivos semicondutores que não poderiam ser feitos em Silício. Ele possue banda proibida direta e isto permite a fabricação de dispositivos ópticos, como lasers e foto-detetores. A mobilidade dos elétrons no GaAs é bem maior que no Silício, permitindo com que transistores trabalhem em alta frequência (até na faixa de dezenas ou centenas de GHz, como no caso de transistores HEMT

e HBT). Sua grande desvantagem é que sua tecnologia não é tão madura e avançada quanto a do Silício. A indústria mundial de microeletrônica atualmente é baseada na tecnologia planar em Silício (>95%). O Silício é o material mais abundante da crosta terrestre, o que barateia muito o custo de fabricação das lâminas. Além disso, é o semicondutor mais estudado, o que permite (por causa do know-how adquirido) baratear também o processamento. Portanto, para aumentar a utilização do GaAs em circuitos integrados e com isso obter processamento de dados cada vez mais rápidos, precisamos dominar sua tecnologia e diminuir cada vez mais o custo do seu processamento.

Ao fabricar dispositivos semicondutores em GaAs, temos uma outra vantagem em relação ao Silício: podemos obter GaAs semi-isolante, facilitando a isolação entre dispositivos, reduzindo capacitâncias e aumentando a imunidade à radiação. Para isso, utilizando difusão ou implantação iônica, dopamos o GaAs apenas nas regiões desejadas (regiões ativas dos dispositivos). Podemos formar regiões n para o canal e $n+$ para regiões de fonte e dreno do transistor MESFET. Regiões do tipo p, podem ser utilizadas como camada enterrada (formando uma barreira sob o canal) no transistor MESFET ou como região de porta em JFET.

Como dopantes do tipo n em GaAs temos: Enxofre, Estanho, Selênio, Telúrio, Silício, etc. Tanto o Estanho como o Enxofre possuem um bom coeficiente de difusão em GaAs, porém, em nosso laboratório, já foram feitos trabalhos utilizando difusão de Enxofre[1]. Por isso, o estudo da difusão de Estanho é uma boa opção para estudar esta técnica de dopagem. Existem vários trabalhos sobre esta difusão, mas todos feitos em fornos convencionais[12, 51]. O Estanho é um elemento da coluna IV da tabela periódica e, portanto, possui um comportamento anfótero: tanto pode ocupar o sítio do Gálio, doando um elétron, quanto o sítio do Arsênio, doando um buraco. Porém, preferencialmente o Estanho é uma impureza doadora no GaAs, ocupando o sítio do Gálio.

No caso dos dopantes tipo p em GaAs temos: Zinco, Cadmio, Berílio, Magnésio, etc. No caso de se utilizar a implantação iônica, o Magnésio é uma boa opção. Ele é um átomo leve, produz menos danos à rede cristalina do GaAs que os dopantes aceitadores tradicionais como o Zinco ou o Cádmio. Por isso, ele pode ter uma maior penetração, utilizando energias menores. Sua difusidade também é menor, e portanto podemos ter o perfil ativado bem localizado.

Tanto no caso da difusão como no recozimento da implantação iônica, atualmente o processamento térmico rápido (RTP) vem sendo largamente utilizado. O forno do tipo RTP possue uma alta taxa de aquecimento e o processamento é feito em alguns segundos. Neste tipo de processo, o pacote térmico é bem menor que em fornos convencionais, permitindo: reduzir a perda de Arsênio do GaAs (pois utilizamos tempos menores) e controlar melhor o perfil de dopagem para camadas mais rasas.

Por fim, o estudo das técnicas de dopagem em semicondutores permite estudar também os defeitos pontuais. Como veremos, tanto no caso da difusão, quanto na implantação iônica, os defeitos pontuais, além de poderem gerar defeitos de dimensão maior e assim danificar dispositivos, têm forte influência sobre os processos físicos de difusão e ativação elétrica dos dopantes. Veremos ao longo da dissertação, que o Estanho e o Magnésio interagem de forma similar com os defeitos pontuais do GaAs. Portanto, é preciso conhecer estes defeitos, saber suas origens e como controlá-los, para otimizar nossos processos.

Objetivos:

Baseado no exposto acima, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

2. Estudar a difusão de Estanho em GaAs através de processamento térmico rápido e utilizando como fonte de difusão filme SOG dopado, e com isso obter camadas $n+$ rasas.

3. Estudar o processo de dopagem tipo p em GaAs através de implantação iônica de Magnésio e recozimento por RTP.

4. Analisar os mecanismos físicos envolvidos nos processos acima e os modelos correspondentes.

Organização da Dissertação:

Esta dissertação tem como objetivo descrever o trabalho experimental feito. Estas experiências, basicamente foram a difusão de Estanho e a implantação iônica de Magnésio em Arseneto de Gálio. Porém para entender melhor nossas experiências, análises e conclusões, optamos por apresentar inicialmente alguns conceitos e estudos sobre os temas.

No capítulo 2, falaremos sobre os defeitos pontuais em semicondutores compostos. Conceituaremos defeitos simples e compostos, analisaremos a termodinâmica envolvida em sua criação e no seu equilíbrio. Apresentaremos também os últimos trabalhos sobre defeitos simples e compostos especificamente no GaAs. É através destes defeitos que os átomos de Estanho e Magnésio irão se difundir, daí a importância deste estudo inicial.

O capítulo 3 descreve as técnicas de dopagem que estudaremos: difusão e implantação iônica. Parte do capítulo traz uma breve explicação sobre as técnicas (que também podem ser encontradas em vários livros sobre microeletrônica). A outra parte trata de uma pesquisa bibliográfica, onde resumimos vários trabalhos publicados tanto sobre a difusão de Estanho quanto sobre a implantação iônica de Magnésio em Arseneto de Gálio.

No capítulo 4, descreveremos o processo sol-gel, ou seja, o processo de formação do filme de SiO_2 a partir de material "Spin-on-Glass". Optamos por apresentar um resumo deste processo, porque parte de nosso trabalho experimental baseia-se nele. Além disso, o processo sol-gel não é muito detalhado em livros básicos de microeletrônica.

Finalmente, os capítulos 5 e 6, tratam de nosso trabalho experimental, respectivamente, difusão de Estanho e implantação iônica de Magnésio. Descreveremos nossos procedimentos experimentais, resultados e análises. As análises basearam-se nos conhecimentos descritos nos capítulos anteriores.

Por último, no capítulo 7, mostraremos nossas conclusões a cerca de todo o trabalho realizado durante estes dois anos e meio de tese de mestrado.

A bibliografia citada ao longo dos capítulos encontra-se reunida nas últimas páginas da dissertação. Temos também, nas primeiras páginas, uma tabela de símbolos utilizados na dissertação.

Capítulo 2

Defeitos Pontuais em Semicondutores Compostos

2.1 Introdução

É de suma importância para a compreensão do processo de difusão em sólidos, o conhecimento sobre os defeitos pontuais. É através deles que os átomos conseguem mover-se na rede cristalina e se difundir aleatoriamente. Sem eles não haveria difusão de dopantes, porém também é impossível, termodinamicamente, obter cristais sem tais defeitos.

Várias vezes, uma vez fabricados, os dispositivos semicondutores e os circuitos integrados não funcionam como era de se esperar. A principal razão é a existência de tais defeitos no corpo do material, na superfície e interfaces, os quais podem se originar tanto do próprio semicondutor quanto podem ser produzidos ao longo das várias etapas necessárias para a fabricação dos dispositivos. Estes defeitos possuem o papel principal nas propriedades eletrônicas do semicondutor: eles interagem com os portadores livres agindo como armadilhas, centros espalhadores ou de geração e recombinação , e seus efeitos não podem ser negligenciados mesmo se estiverem em mais baixa concentração que os portadores livres. Na verdade, seus efeitos se tornarão mais e mais importantes quando a escala dos dispositivos diminuírem e quando sistemas de multi-camadas forem utilizados.

Portanto, tanto para entender o processo de difusão , quanto para evitar problemas no funcionamento dos dispositivos, é necessário um estudo detalhado sobre a identificação e caracterização de defeitos pontuais em semicondutores, bem como suas propriedades eletrônicas e termodinâmicas. Várias pesquisas foram e estão sendo feitas sobre defeitos pontuais em compostos III-V e particularmente sobre GaAs. É de suma importância entender e controlar tais defeitos, pois como já citamos anteriormente, precisamos dos defeitos pontuais para alguns dos processos em microeletrônica, porém também precisamos aprender a controlá-los.

2.2 Defeitos Pontuais em Semicondutores Compostos

Iniciaremos este estudo definindo os defeitos pontuais simples em semicondutores compostos.

Defeitos Pontuais são falhas ou defeitos atômicos na rede cristalina do semicondutor que, teoricamente, deverja ser perfeita, ou seja, no caso do GaAs, por exemplo, um átomo de Gálio ocupando seu sítio na rede do tipo Blenda de Zinco e o mesmo acontecendo com o átomo de Arsênio. Porém, por causa das leis da termoninâmica e da tecnologia que dispomos atualmente,

não é possível crescer um semicondutor perfeito. Sempre existe um grande número de átomos que não estão ocupando seus sítios originais. Com o aperfeiçoamento das técnicas de crescimento, este número de defeitos foi diminuindo.

Os defeitos atômicos em um semicondutor composto AB (por exemplo) são basicamente de três tipos:

1. Defeito Intersticial: consiste em um átomo (A ou B) ocupando um sítio intersticial (espaço na rede entre os átomos originais). Chamaremos este defeito de A_I (átomo A ocupando um interstício (I)) ou B_I,

2. Vacâncias: consiste na ausência dos átomos A ou B em seus sítios originais na rede. Temos neste caso V_A (vacânia do átomo A) ou V_B,

3. Anti-sítio: é quando um átomo A, por exemplo, ocupa um sítio do átomo B na rede (A_B) ou vice-versa (B_A).

A Fig. 2.1 mostra os três tipos de defeitos pontuais.

Estes três tipos defeitos são bastante frequentes em semicondutores. Muitos deles podem aceitar ou doar elétrons, formando níveis doadores ou aceitadores no banda proibida do material, ou podem também se associar formando os chamados defeitos complexos (ou desordem).

Os defeitos complexos podem ser de dois tipos[2]: simétricos, no caso dos defeitos associados serem do mesmo tipo, ou assimétricos, se forem de tipos diferentes.

Passaremos agora ao estudo dos defeitos complexos, onde exemplificaremos para o caso do GaAs.

2.2.1 Defeitos Simétricos

Desordem Schottky ou de Vacâncias

Este tipo de desordem envolve vacâncias dos átomos A e B (V_A e V_B) do composto AB. A formação de vacâncias nas duas sub-redes pode ser representada pela transferência dos átomos A e B de suas posições normais no sólido (A_A e B_B) para novos sítios na superfície do semicondutor.

Consideremos um defeito em equilíbrio no semicondutor AB[3]. Seja B_2 a forma em vapor do elemento B e o elemento A apareça simplesmente como A. Se os defeitos que aparecem em AB são basicamente vacâncias, podemos descrever a formação da vacância V_B como:

$$(1-\delta)AB + \delta A\,(vapor) \rightleftharpoons AB + \delta V_B \tag{2.1}$$

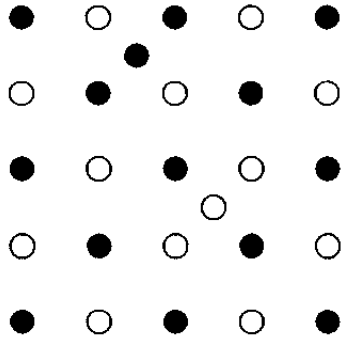
A reação 2.1 mostra que a adição de uma fração molar extra δ de átomos de A, pode ser considerada como um aumento dado ao tamanho do cristal e consequentemente um aumento das vacâncias de B (já que nenhum átomo de B foi fornecido à rede). Se aplicarmos a lei de ação de massas na reação 2.1, levando-se em conta que a concentração de átomos de A e B em seus próprios sítios é muito maior e portanto considerada constante comparada com a concentração de vacâncias, temos:

$$\frac{[V_B]}{P_A} = K_1 \tag{2.2}$$

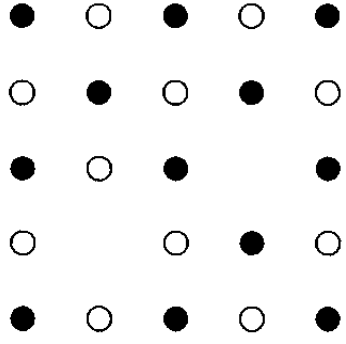
onde P_A = pressão de vapor de A,
K_1 = constante (dependente apenas da temperatura),
$[V_B]$ = concentração de V_B.

Para as vacâncias V_A, temos a reação :

a) Interstício (A_I ou B_I):



b)Vacância (V_A ou V_B):



c) Anti-sítio (A_B ou B_A):

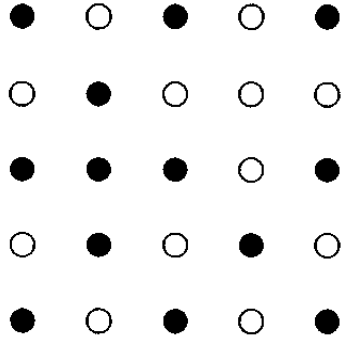


Figura 2.1: Defeitos Pontuais em semicondutores compostos.

$$2(1-\delta)AB + \delta B_2\,(vapor) \rightleftharpoons 2AB + 2\delta V_A \tag{2.3}$$

o que leva a:

$$\frac{[V_A]^2}{P_{B_2}} = K_2 \tag{2.4}$$

Finalmente, nós podemos escrever:

$$2A\,(vapor) + B_2\,(vapor) \rightleftharpoons 2AB \tag{2.5}$$

e

$$P_A^2 \cdot P_{B_2} = K_3 \tag{2.6}$$

As equações 2.2 e 2.4 mostram que a concentração de vacâncias depende de pressões de vapor externas ao cristal. Quanto maior a pressão de vapor do elemento B fora do cristal, por exemplo, maior é o número de vacâncias do elemento A. Isto permite que "controlemos" de uma certa forma (aumentando ou diminuindo) o número de vacâncias de um determinado elemento no semicondutor. Utilizando as equações 2.2, 2.4 e 2.6, temos:

$$[V_A].[V_B] = K_S \tag{2.7}$$

onde K_S é a constante da desordem Schottky.

Podemos ter também vacâncias carregadas positivamente e negativamente.

As vacâncias de duas sub-redes podem tender a se associar e formar pares de vacâncias. O par é denotado por parênteses:

$$V_A + V_B \rightleftharpoons (V_A V_B)$$

e aplicando a lei de massas, temos:

$$\frac{[(V_A V_B)]}{[V_A][V_B]} = K_{VV}$$

como $[V_A][V_B] = K_S$:

$$[(V_A V_B)] = K_S K_{VV}$$

A concentração de divacâncias depende só da temperatura.

Pode também ocorrer a formação de complexos envolvendo divacâncias como mostram as relações abaixo:

$$B_B + (V_A V_B) \rightleftharpoons (V_B B_A V_B)^+ + e^-$$
$$A_A + (V_A V_B) \rightleftharpoons (V_A A_B V_A)^- + h^+$$

onde + ou − indica o estado de carga mais provável de cada complexo ionizado,

e^- = elétron,

h^+ = buraco.

Podem ocorrer também desordens Schottky envolvendo vacâncias de mesma espécie como $(V_A V_A)$ ou $(V_B V_B)$. Assim como as outras divacâncias citadas acima, estas podem se tornar $(V_A V_B B_A)$ pela simples troca de uma delas com o átomo vizinho mais próximo (B_B com V_A) e o mesmo pode acontecer para a formação de $(V_B V_A A_B)$. Estes complexos também podem se tornar aceitadores ou doadores.

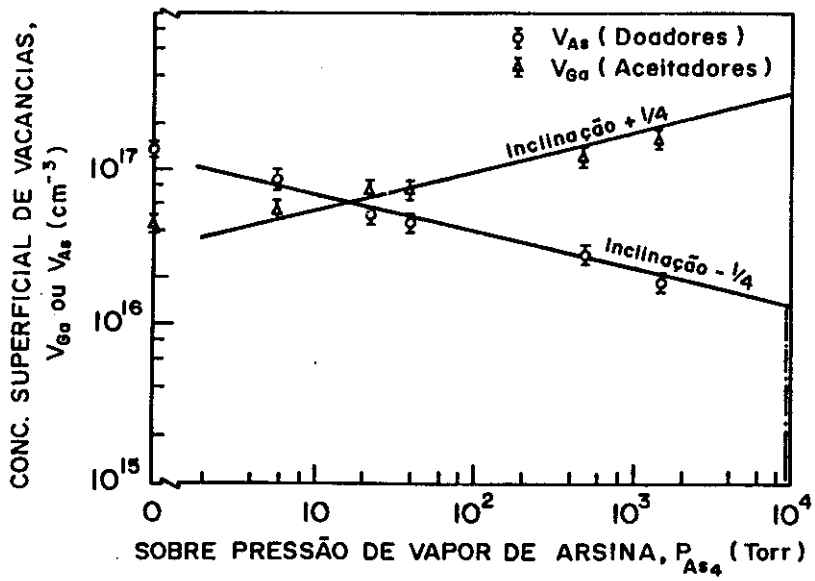


Figura 2.2: Concentração de vacâncias de Ga e As na superfície de GaAs tipo p versus Sobre-pressão de As depois de recozimento à 800°C - 24h[4].

Vacâncias em GaAs: No caso do Arseneto de Gálio, há fortes indícios que as vacâncias de Gálio são aceitadoras e as de Arsênio doadoras. Chiang e Pearson [4] publicaram um trabalho que demonstra este fato. Eles realizaram uma série de recozimentos de GaAs em ambientes controlados, variando a pressão de vapor de Arsênio em ampolas seladas. Depois de várias análises elétricas e por fotoluminescência, eles conseguiram identificar a variação da concentração de vacâncias de Ga e As com a sobre-pressão de As na ampola. Seus resultados após recozimento a 800°C-24hs são mostrados no gráfico da Fig. 2.2.

De acordo com Chiang e Pearson, as reações químicas de formação e ionização de V_{Ga} e V_{As} são dadas pelas reações :

$$As_{As} \rightleftharpoons 1/4\ As_4\,(vapor) + V_{As} \tag{2.8}$$

$$V_{As} \rightleftharpoons V_{As}^{+} + e^{-} \tag{2.9}$$

$$1/4\ As_4 \rightleftharpoons As_{As} + V_{Ga} \tag{2.10}$$

$$V_{Ga} \rightleftharpoons V_{Ga}^{-} + h^{+} \tag{2.11}$$

Quando um excesso de pressão de vapor de Arsênio é introduzida nesta temperatura, As_4 é a espécie dominante.

Aplicando a lei de ação de massas nas relações anterior temos:

$$[V_{As}] \cdot P_{As_4}^{1/4} = K_1 \tag{2.12}$$

$$\frac{[V_{As}^{+}] \cdot n}{[V_{As}]} = K_a \tag{2.13}$$

$$\frac{[V_{Ga}]}{P_{As_4}^{1/4}} = K_2 \tag{2.14}$$

$$\frac{[V_{Ga}^{-}] \cdot p}{[V_{Ga}]} = K_b \tag{2.15}$$

As condições de neutralidade de carga e de equilíbrio termodinâmico são :

$$e^- + h^+ \rightleftharpoons 0 \tag{2.16}$$

$$n + [V_{Ga}^-] \rightleftharpoons p + [V_{As}^+] \tag{2.17}$$

$$np = n_i^2 \tag{2.18}$$

A concentração intrínseca de portadores a 800°C é maior que a concentração de vacâncias. Então as equações 2.17 e 2.18 são reduzidas a:

$$n = p = n_i \tag{2.19}$$

Aproximadamente todas as vacâncias são ionizadas na temperatura de recozimento e $[V_{As}^+]$ e $[V_{Ga}^-]$ são termos muito importantes. Eliminando $[V_{Ga}]$ e $[V_{As}]$ das equações 2.12 a 2.15 e substituindo na equação 2.19, temos:

$$[V_{As}^+] = \frac{K_1 K_a}{n_i} P_{As_4}^{-1/4} \tag{2.20}$$

$$[V_{Ga}^-] = \frac{K_2 K_b}{n_i} P_{As_4}^{1/4} \tag{2.21}$$

Estas equações concordam perfeitamente com os dados experimentais obtidos, mostrados na Fig. 2.2. Portanto os autores concluíram que as vacâncias de Arsênio no GaAs são doadoras e as de Gálio são aceitadoras.

Divacâncias em GaAs: Este defeito complexo também já foi detectado em Arseneto de Gálio[5]. Estudos utilizando PA (Positron Annihilation) mostraram a existência da divacância ($V_{Ga}V_{As}$). É um complexo doador e seu nível já foi medido por DLTS:

$$E_a = E_c - 0.23eV$$

onde E_a = energia aparente de ativação e E_c = energia da banda de condução .

Desordem Intersticial

Esta desordem é similar à desordem Schottky exceto por ser formada por defeitos intersticiais ao invés de vacâncias. Por esta razão, o par de átomos intersticiais também é chamado de "anti-Schottky defect"[2]. A reação de formação pode ser formulada como:

$$A_A + B_B \rightleftharpoons A_I + B_I + V_A + V_B$$

o que nos leva, utilizando a lei de massas, a:

$$[A_I][B_I][V_A][V_B] = K_I$$

ou

$$[A_I][B_I] = K_I/K_S$$

A concentração de defeitos intersticiais também pode ser altamente afetada pela pressão de vapor externa ao cristal, porém de forma inversa ao que acontece no caso das vacâncias: quanto maior a pressão de vapor de B_2 por exemplo, maior será a concentração de B_I no material AB.

Interstícios em GaAs: Até hoje com a tecnologia que temos, não foi possível observar um defeito intersticial isolado em um semicondutor (só há uma exceção para materiais II-VI). A razão para este fato é que este defeito não provoca níveis no banda proibida do material.

Porém, felizmente, nós temos informações sobre o comportamento termodinâmico de átomos de Arsênio intersticiais (As_I). Estudos foram feitos sobre a recombinação do par $As_I - V_{As}$ durante recozimento a $\sim$ 200°C . Ela se dá pela migração do átomo As_I de seu interstício, que depois "pula" para a vacância de Arsênio vizinha. Através deste estudo termodinâmico, a energia de migração do átomo As_I calculada foi de $\sim$ 0.51eV.

Desordem Anti-estrutural

É a desordem formada por átomos localizados em anti-sítios (A_B ou B_A)[2]. A reação de formação deste tipo de desordem é :

$$A_A + B_B \rightleftharpoons A_B + B_A$$

e usando a lei de massas:

$$[A_B][B_A] = K_A$$

Assim como no caso dos defeitos intersticiais, a concentração dos defeitos anti-estruturais (B_A, por exemplo) é proporcional à pressão de vapor do mesmo elemento (B_2).

Podemos também ter a formação do par ($A_B B_A$), além de anti-sitíos ionizados.

Anti-sitíos em GaAs: GaAs tipo p crescido em condições ricas em Gálio, exibe um pico de fotoluminescência de 1.44eV, cujo comportamento com a temperatura, energia de excitação e intensidade indica que ele está relacionado com um nível aceitador localizado a 77meV acima da banda de valência[5]. Análises por Efeito Hall, DLTS, fotoluminescência e absorção infravermelha foram realizadas e os pesquisadores concluíram que o defeito responsável por este nível é Ga_{As} e que ele é um duplo aceitador com níveis 77 e 203meV.

2.2.2 Defeitos Assimétricos

Desordem Frenkel

Dos tipos de desordem assimétricos, o mais importante é provavelmente a desordem Frenkel ou Vacância-intersticial[2]. Ela ocorre pela dissociação de um átomo de um sítio da rede formando um interstício e uma vacância:

$$A_A \rightleftharpoons A_I + V_A$$
$$B_B \rightleftharpoons B_I + V_B$$

e para pequenos graus de desordem na rede cristalina:

$$[A_I][V_A] = K_{FA}$$

$$[B_I][V_B] = K_{FB}$$

Defeitos em pares também podem ocorrer na desordem Frenkel. As duas possibilidades são :

$$A_I + V_A \rightleftharpoons (A_I V_A)$$

ou em uma forma híbrida:

$$A_I + V_B \rightleftharpoons (A_I V_B)$$

Pares de Frenkel em GaAs: No caso específico do GaAs, os chamados Pares Frenkel de As, que são pares do tipo $(V_{As} As_I)$, são de suma importância[5]. Eles são defeitos nativos no cristal e formam níveis profundos que podem ser medidos por DLTS. São armadilhas de elétrons (chamados de E1-E5) ou de buracos (H0 e H1).

As armadilhas E1 e E2 correspodem a dois níveis associados com transições diferentes de estados de carga do mesmo defeito: a vacância V_{As} está várias distâncias interatômicas de As_I ("vacância isolada V_{As}"). E3 e E5 correspondem aos pares onde As_I está perto, provavelmente no interstício do segundo ou terceiro vizinho. As armadilhas H0 e H1 talvez correspondam a outros níveis dos defeitos acima citados. Quanto à estabilidade térmica, observou-se que os Pares Frenkel de As desaparecem por recombinação após recozimento a 220°C e sua energia de ativação para esta recombinação é de 1.5eV.

Desordem Schottky-Anti-estrutural

Um outro tipo híbrido que envolve vacâncias e antisítios foi proposto por Kroger[6]. Ela envolve a seguinte reação :

$$A_A \rightleftharpoons A_B + 2V_A$$

o que leva a:

$$[A_B][V_A]^2 = K_{SA}$$

Esta reação é feita, na verdade, em duas etapas:

$$A_A + V_B \rightleftharpoons (A_B V_A)$$
$$(A_B V_A) \rightleftharpoons A_B + V_A$$

aplicando a lei de ação de massas:

$$[V_B] = [A_B][V_A]K$$

como $[V_A][V_B] = K_S$,

$$\frac{K_S}{[V_A]} = [A_B][V_A]K$$

logo:

$$[A_B][V_A]^2 = K_{SA}$$

com $K_{SA} = K_S/K$.

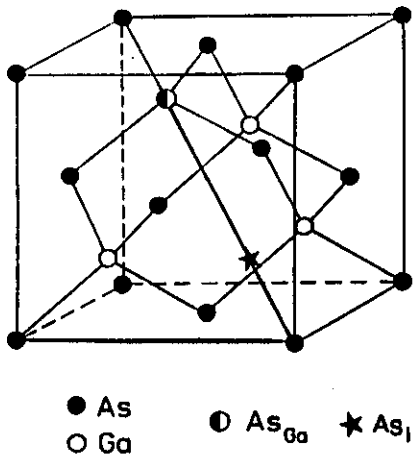


Figura 2.3: Configuração atômica do defeito EL2 [5].

Vacância-Antisítios em GaAs: Este tipo de defeito também já foi detectado em GaAs[5]. É um complexo formado por um átomo de Arsênio em um anti-sítio e uma vacância de Arsênio ($As_{Ga} + V_{As}$). É bem possível que este defeito seja responsável pela armadilha de elétrons E4.

Desordem Intersticial-Anti-sítio

Um tipo similar à desordem citada acima é uma estrutura híbrida formada por um átomo em um anti-sítio e um átomo intersticial. Sua formação pode ser descrita como:

$$A_A + 2B_B \rightleftharpoons A_B + 2B_I + [V_A] + [V_B]$$

que leva a:

$$[A_B][B_I]^2[V_A][V_B] = K_{IA}$$

ou

$$[A_B][B_I]^2 = K_{IA}/K_S$$

utilizando $[V_A][V_B] = K_S$.

Nível EL2 em GaAs: O exemplo mais clássico deste tipo de estrutura (Intersticial-Anti-sítio) é o nível EL2 em GaAs. EL2 é um nível doador situado no meio do banda proibida (defeito profundo) descoberto há 16 anos atrás. Este nível tem uma enorme importância tecnológica, pois foi reconhecido como responsável pelo caráter semi-isolante do GaAs. Portanto, o EL2 foi largamente estudado durante todos estes anos.

Vários estudos foram feitos para tentar determinar quais os defeitos pontuais que formam este nível. A proposta mais aceita é de que o EL2 é formado por um complexo formado por uma estrutura do tipo Intersticial-Anti-sítio: $As_{Ga} + As_I$ como mostra a Fig. 2.3.

Sua energia de ativação aparente é de ~ 0.82eV.

O EL2 é um defeito intrínseco e portanto observável em todos os materiais. Sua concentração em "bulk materials" (semi-isolantes) é da ordem de $10^{15} - 10^{16} cm^{-3}$.

Para finalizar este capítulo, resumiremos alguns dos defeitos encontrados em GaAs citados anteriormente através da tabela I.

Tabela I - Resumo dos defeitos encontrados em GaAs, seus níveis no gap e seu comportamento termodinâmico:

DEFEITO	MEDIDAS DLTS	COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO
V_{As}	E1= E_C − 0.045eV E2= E_C − 0.14eV	
$V_{As} + As_I$	E3= E_C − 0.30eV E5= E_C − 0.96eV H0= E_V + 0.06eV H1= E_V + 0.25eV	∼ 200°C E= 1.5eV (recombinação)
Ga_{As}	E_V + 0.077eV E_V + 0.203eV	
$As_{Ga} + V_{As}$	E4= E_C − 0.76eV	
As_I		∼ 200°C E = 0.5eV (migração)
$As_{Ga} + As_I$ (EL2)	$E_A = E_C$ − 0.82eV	

Capítulo 3

Técnicas de dopagem em semicondutores

3.1 Introdução

As técnicas de dopagem em semicondutores são processos de conhecimento obrigatório para quem quer trabalhar na área de microeletrônica. Sem elas não teríamos condições de fabricar nenhum dispositivo. É um dos primeiros e mais básicos processos na fabricação do circuito integrado. São estes processos que formam as regiões de fonte, dreno e de canal em um transistor MESFET, por exemplo. Se não realizarmos uma boa dopagem nestas áreas, o transistor não funcionará, independentemente dos processos seguintes. Por tanto, é necessário um mínimo (para quem fará os outros processos) ou um máximo (para quem se aventurar nesta área) de conhecimento possível.

Basicamente podemos dopar um semicondutor de três formas possíveis: por crescimento, por difusão e por implantação iônica. Trataremos neste capítulo sobre as duas últimas técnicas, pois foram nosso objeto de estudo durante o trabalho de tese de mestrado. Primeiramente faremos uma breve explicação sobre estes métodos, já que existe uma vasta bibliografia que tratam destes assuntos[2, 3, 10]. A seguir, trataremos da difusão de Estanho e implantação iônica de Magnésio em Arseneto de Gálio. Mostraremos os principais trabalhos publicados sobre o assunto e os modelos criados para estudar tanto a difusão de Estanho quanto a implantação de Magnésio.

3.2 Difusão

A difusão é um dos fenômenos termodinâmicos mais comuns da natureza. Quando abrimos um vidro de perfume, o perfume volatizado não permanece dentro do vidro, mas espalha-se no ambiente. Da mesma forma uma gota de tinta em um copo d'agua não fica localizado em um ponto mas se espalha pelo copo. Na verdade, o que está ocorrendo é a *difusão* das partículas do vapor do perfume e da tinta de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração de forma a: maximizar a entropia (ou aumentar a desordem do sistema) e minimizar o gradiente de concentração (ou igualar os potenciais químicos) entre as duas regiões. Portanto, a difusão é um fenômeno essencialmente termodinâmico.

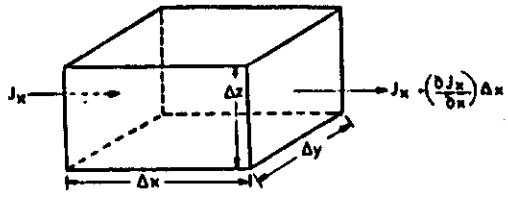


Figura 3.1: Fluxo de material em um elemento de volume[3].

3.2.1 Difusão em semicondutores

O fenômeno da difusão é importante em todos os estados da matéria. Em semicondutores, átomos termicamente ativados caminham aleatoriamente a fim de diminuir o gradiente de concentração (ou de potencial químico) existente entre o semicondutor e alguma fase externa ou mesmo entre regiões dentro do semicondutor que tenham entre si um gradiente de concentração. Os átomos se movem pela rede via interstícios ou via vacâncias, daí a importância dos defeitos pontuais.

A base matemática que descreve a difusão são as chamadas leis de Fick. A primeira lei trata deste fluxo de partículas (J) que se difunde em um meio de forma a diminuir o gradiente de concentração. Adotando uma única direção (x), temos:

Primeira Lei de Fick:

$$J_x = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \tag{3.1}$$

onde $C(x,t)$ = concentração atômica e D = constante de proporcionalidade chamada coeficiente de difusão.

O sinal negativo mostra que a difusão ocorre no sentido de diminuir o gradiente de concentração. O cálculo da segunda lei de Fick é baseada na continuidade da equação (3.1)[3]. Consideremos um fluxo de material que está se difundindo por um elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$, como é mostrado na Fig. 3.1.

Existem fluxos em todas as direções, mas consideremos por simplicidade apenas a direção x. O argumento de continuidade é simples: a quantidade de material que fica no elemento de volume é a quantidade que entra menos a que sai. A taxa de acumulação será:

$$Taxa = \frac{\partial C}{\partial t}\Delta x \Delta y \Delta z \tag{3.2}$$

A taxa de acumulação devida ao fluxo na direção x será:

$$\Delta y \Delta z \left(J_x - \left[J_x + \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} \right) \Delta x \right] \right) = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \tag{3.3}$$

A taxa de acumulação devida ao fluxo nas três direções é:

$$-\Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \tag{3.4}$$

Logo:

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \tag{3.5}$$

Em um meio isotrópico, substituindo (3.1) em (3.5), temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{3.6}$$

Considerando apenas a direção x, temos a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \tag{3.7}$$

A solução matemática da lei de Fick depende das condições de contorno ou, em última instância, das condições físicas dos experimentos. Temos soluções diferentes dependendo, por exemplo da fonte de difusão. Ela pode ser um filme fino, semi-infinita, infinita, etc, e para cada tipo temos um perfil $C(x,t)$ diferente. O cálculo mais utilizado considera a fonte de difusão como infinita, ou seja, ao atingir uma concentração de superfície C_o, ela permanecerá constante até o final do processo. Neste caso temos:

$$C(x,t) = \begin{cases} 0 & \text{, p/ } x > 0,\ t = 0 \\ C_0 & \text{, p/ } x = 0,\ t > 0 \end{cases}$$

A solução para $C(x,t)$ será:

$$C(x,t) = C_0\, erfc\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \tag{3.8}$$

onde erfc(x) é a função erro complementar.

O coeficiente de difusão, D, usado nas leis de Fick foram considerados constantes para temperaturas constantes. Ele tem uma forte dependência da temperatura, já que a difusão é um fenômeno termicamente ativado. Sua relação com a temperatura é da forma:

$$D = D_0\, exp(-E_a/kT) \tag{3.9}$$

onde D_0 = constante e E_a = energia de ativação.

D_0 está relacionado com a frequência vibracional da rede cristalina, enquanto E_a está relacionada com a energia necessária para que um átomo saia de um sítio na rede, caminhe e pule para uma vacância vizinha. Na rede cristalina, os sítios originais são os pontos de menor energia. Para que o átomo saia de sua posição ou pule para um outro sítio da rede é necessário ultrapassar uma barreira de potencial. No caso da difusão em semicondutores, o coeficiente de difusão para a temperatura ambiente é baixíssimo. Apenas em altas temperaturas é possível difundir átomos substitucionalmente pelo cristal.

Existem casos porém, que o coeficiente de difusão varia com a concentração, como veremos neste capítulo. Na verdade, os casos acima são os chamados "standard", porém cada dopante possue um modelo de difusão e não precisa ter necessariamente um coeficiente de difusão constante ou seguir as funções erfc em seu perfil.

Outro fator importantíssimo a ser analisado é a chamada *solubilidade*. Existe um limite para se introduzir impurezas em um semicondutor. Não é possível introduzir impurezas na rede

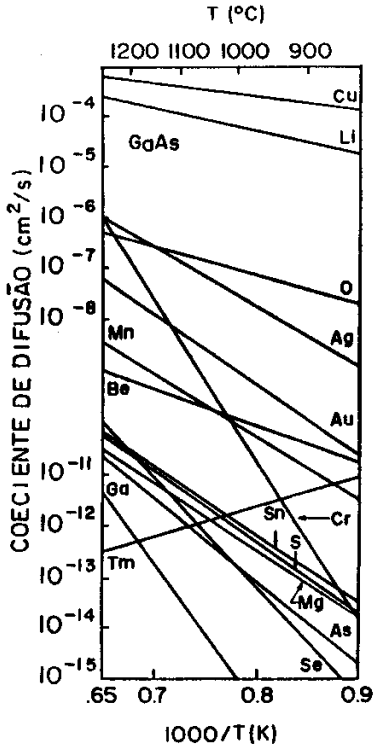


Figura 3.2: Coeficiente de Difusão x Temperatura para diversos dopantes em GaAs[7].

cristalina com concentração maior que um certo limite. Começam a se formar complexos ou precipitados da impureza e não se consegue a sua incorporação na rede em níveis mais elevados. A solubilidade também é função da temperatura, e devemos conhecer o seu limite se quisermos atingir altas concentrações no semicondutor.

De forma geral, realiza-se a difusão em fornos convencionais ou de aquecimento rápido (RTA), onde o substrato deve estar em contato com a fonte de difusão (fonte que contém o dopante a ser difundido). A fonte de difusão pode ser tanto em forma de vapor quanto um filme dopado depositado sobre o substrato. A temperatura e o tempo de difusão necessários para uma dada quantidade de impurezas vão depender do dopante e do substrato utilizado. Geralmente são necessárias altas temperaturas. A Fig. 3.2 mostra o gráfico Coeficiente de Difusão x Temperatura de diversos dopantes em GaAs.

Ao atingir a temperatura desejada, o dopante se difundirá até que a temperatura comece a abaixar. Com isso, conhecendo o coeficiente de difusão, a solubilidade e o modelo de difusão, podemos obter o perfil que quisermos variando as condições de processo.

3.3 Implantação Iônica

A implantação iônica foi patenteada por Shockley na Bell Labs em 1954[9]. Durante a implantação, os átomos dopantes são vaporizados, ionizados, acelerados e dirigidos para o substrato. Os íons penetram no cristal, colidem com os átomos da rede, perdem energia gradualmente até pararem em alguma profundidade dentro do sustrato. Após a implantação, é necessário um recozimento a altas temperaturas para ativar os dopantes e diminuir os defeitos causados pela implantação.

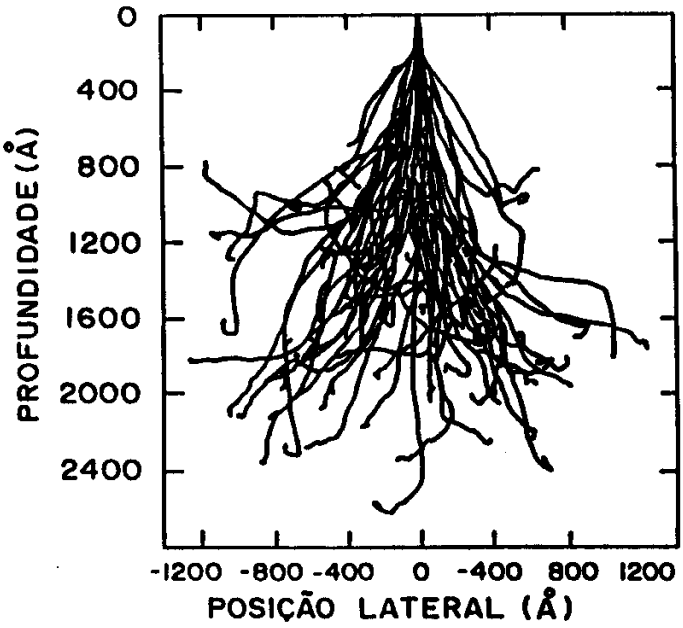


Figura 3.3: Calculo Monte Carlo para caminhos de 128 íons de Boro implantados em Si a 50keV[10].

A grande vantagem da implantação iônica é que nós podemos ajustar tanto a energia dos átomos, que permite controlar a profundidade que eles penetrarão, e a dose de átomos implantados, que controlará a concentração dos dopantes. Com isso, a implantação torna-se um processo mais preciso e reprodutível que a difusão. Permitiu o aprimoramento da fabricação dos circuitos integrados e da tecnologia planar. Porém, é um processo de alto custo. Um implantador iônico está na faixa de um milhão de dolares. No Brasil, por exemplo, temos apenas três implantadores comerciais e um protótipo de laboratório em funcionamento.

3.3.1 Teoria de Alcance

Quando o átomo implantado entra no alvo (substrato) ele sofre uma série de colisões que alteram seu percurso na rede como mostra a Fig. 3.3.

A energia inicial do átomo implantado (100keV, por exemplo) geralmente é bem maior que a energia das ligações da rede (10 ou 20eV), por isso muitos átomos da rede são deslocados durante o caminho do átomo de impureza. Os átomos implantados são freiados tanto pelos núcleos como pelos elétrons. No caso dos núcleos o tipo de colisão é elástica e no caso dos elétrons, inelástica. O comprimento do caminho total que os átomos implantados fazem dentro do semicondutor é chamado de R e o alcance médio projetado que eles atingem, é R_p. A distribuição que os átomos fazem pode ser aproximada para uma Gaussiana de desvio padrão ΔR_p. A concentração de íons, $n(x)$, será:

$$n(x) \cong \frac{0,4\Phi}{\Delta R_p} exp\left[\frac{-(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \tag{3.10}$$

onde Φ = dose de íons implantados.

Existem porém outros cálculos mais precisos (e complicados) para a distribuição $n(x)$. O mais comumente utilizado é o Pearson IV da família Pearson de distribuições. A Fig. 3.4 mostra perfís de Boro implantados em Silício amorfo. Os pontos experimentais estão ajustados pela

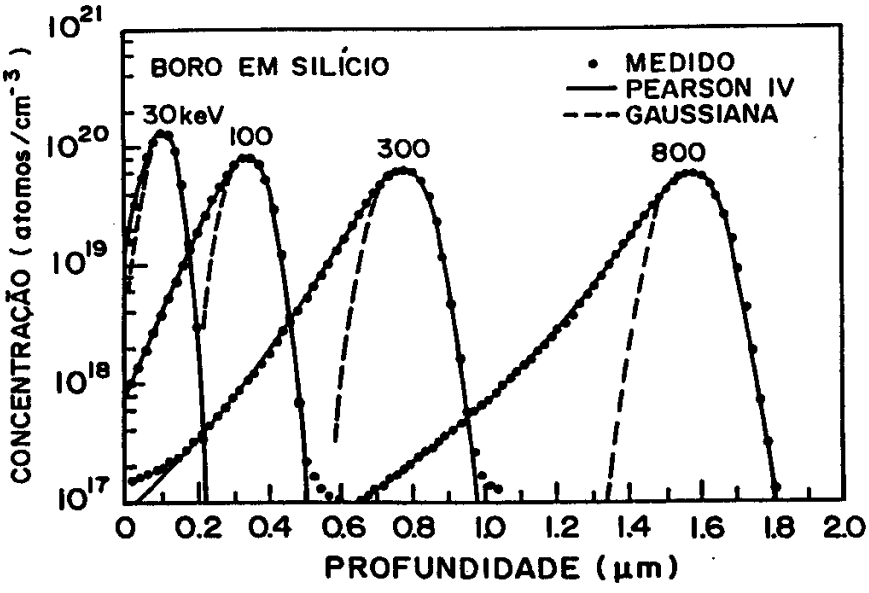


Figura 3.4: Boro implantado em Si amorfo - perfís fitados distribuição Pearson IV e pela Gaussiana[10].

distribuição Pearson IV e pela Gaussiana. Podemos ver que a Pearson IV é bem mais precisa.

3.3.2 Defeitos e recozimento

Cada átomo que caminha dentro do substrato realiza uma série de colisões nucleares. A cada momento ele é espalhado e transfere parte de sua energia para os átomos da rede. Como a energia de ligação da rede é muito menor que a do átomo implantado, os átomos da rede são deslocados de seus sítios e caminham também deslocando outros átomos. Em algum momento a energia cinética destes átomos se extingue e este efeito cascata pára de acontecer. Porém, na região implantada, formam-se vários defeitos pontuais.

Para eliminar estes defeitos e colocar os átomos implantados em sítios da rede onde possam estar ativados e realmente dopar o semicondutor, é necessário realizar um recozimento para que os átomos se difundam para os sítios corretos.

O sucesso do recozimento é geralmente medido pela razão entre a parte dos dopantes eletricamente ativa e a dose implantada. Esta razão chama-se *ativação*. Um modo de se medir a parte eletricamente ativada é realizar medidas de Efeito Hall (vide capítulo 3).

Para realizar o recozimento é necessário o uso ou de fornos convencionais ou fornos RTA (Rapid Thermal Annealing). Atualmente em circuitos VLSI, fornos RTA são cada vez mais utilizados. Durante o recozimento, quanto menos os dopantes se difundirem dentro do cristal, melhor será a ativação. Isto porque os átomos se difundem para dentro e para *fora* do cristal, portanto pode-se perder material e com isso a ativação será menor. Quanto menor a difusão, menor também será o deslocamento do perfil do local originalmente escolhido para a implantação. Para reduzir a difusão, pode-se utilizar tempos de recozimentos bem curtos. Por outro lado, para se obter uma boa ativação elétrica e remoção de defeitos, requer-se temperatura bem elevada. Assim, o uso da técnica RTA torna-se uma boa alternativa.

No caso de substrato de Silício, geralmente utiliza-se temperaturas >900°C no recozimento e de forma geral (dependendo do dopante), consegue-se 100% de ativação. No caso do GaAs, por ser um semicondutor composto, 100% de ativação é mais difícil de se obter. Para dopantes tipo p, consegue-se boas ativações a 850°C. Para dopantes tipo n, são necessárias temperaturas

mais altas, que provocam outro problema: perda de Arsênio. Portanto, novamente o uso de RTA é mais desejado, pois o tempo utilizado é bem menor, e consequentemente, perde-se menos Arsênio.

3.4 Difusão de Estanho em Arseneto de Gálio

Como já foi citado em nossa introdução , existe uma estreita ligação entre os defeitos pontuais e a difusão de impurezas em semicondutores. A forma com que os átomos de impurezas mover-se-ão no semicondutor durante a difusão dependerá dos defeitos pontuias existentes, sua natureza e sua concentração. Uma forma bem direta de entender esta correlação, é o estudo dos modelos de difusão de um dopante em um determinado semicondutor. Depois de uma extensa pesquisa bibliográfica, concluímos que existem duas teorias principais que mais se adequam aos trabalhos experimentais feitos até então para o modelo de difusão de Estanho em Arseneto de Gálio, a saber:

i) Modelo proposto por Shaw[8],

ii) Mecanismo de Dissociação Substitucional-Intersticial (SID) proposto por Weisberg e Blanc[11] e por Arnold *et al.*[12].

Ambos os modelos relacionam a difusão de Estanho aos defeitos pontuais existentes no GaAs. Passemos, então , à descrição dos dois modelos.

3.4.1 Modelo proposto por Shaw

O Estanho é um elemento da coluna IV da tabela periódica. Isto lhe dá a condição de ter um comportamento anfótero em compostos III-V: tanto pode doar elétrons (ocupando o lugar do átomo do grupo III) quanto pode doar buracos (ocupando o sítio do átomo do grupo V). Porém, a grande maioria dos trabalhos publicados até hoje cita o Estanho (Sn) como um doador em compostos III-V (assim como o Silício, que também é um átomo da coluna IV).

Em 1973, M. B. Panish[13] publicou um trabalho onde ele descrevia a incorporação de Sn em GaAs durante seu crescimento por LPE. Ele fez várias experiências variando a concentração de Sn na solução Ga-As-Sn e medindo a concentração de aceitadores e doadores. Suas conclusões foram que o Estanho se incorpora na rede cristalina do GaAs de três formas distintas:

1. Um doador positivamente carregado no sítio do Gálio: Sn^{+}_{Ga},

2. Um complexo aceitador negativo que consiste em um átomo de Sn em um sítio de Arsênio, mais duas vacâncias de Gálio: $V_{Ga}Sn^{-}_{As}V_{Ga}$,

3. Uma espécie neutra que pode ser um outro complexo ou um precipitado.

Shaw[8] propôs um modelo de difusão em 1984 baseado nas primeiras duas espécies de incorporação propostas por Panish. Ele assumiu que a espécie que se difunde é o complexo aceitador $V_{Ga}Sn^{-}_{As}V_{Ga}$ e que o doador Sn^{+}_{Ga} é imóvel na rede cristalina do GaAs. Chamaremos a partir de agora de A^{-} o complexo $V_{Ga}Sn^{-}_{As}V_{Ga}$. Neste caso, a concentração de Estanho na rede será dada por:

$$[Sn] = [Sn^{+}_{Ga}] + [A^{-}] \tag{3.11}$$

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A "reação " entre as duas espécies incorporadas na rede pode ser expressa por:

$$Sn_{Ga}^{+} + V_{As} + V_{Ga} + 2e^{-} \rightleftharpoons A^{-} \tag{3.12}$$

onde e^{-} = elétron.

Aplicando a lei de massas na reação 3.12 temos:

$$[A^{-}] = [Sn_{Ga}^{+}][V_{As}][V_{Ga}]n^2 K_1 \tag{3.13}$$

onde n =concentração de elétrons e K_1 = constante dependente apenas da temperatura.

Da equação de Schottky deduzida no capítulo 2, temos que o produto das vacâncias de Ga e As é constante, logo a equação 3.13 fica:

$$[A^{-}] = [Sn_{Ga}^{+}]n^2 K_2 \tag{3.14}$$

Shaw considerou dois casos limites para o modelo: difusão sob condições ricas em Gálio e sob condições ricas em Arsênio:

Condições ricas em Gálio:

Para esta condição , temos uma diminuição nas vacâncias de Gálio, pois a difusão é feita em ambiente rico em Gálio. Neste caso, a concentração do complexo A diminuirá bastante, já que ele é composto de duas vacâncias de Gálio. Por isso, nestas condições, temos:

$$[Sn_{Ga}^{+}] \gg [A^{-}] \tag{3.15}$$

$$n = [Sn_{Ga}^{+}] \tag{3.16}$$

A equação 3.14 fica então :

$$[A^{-}] = [Sn_{Ga}^{+}]^3 K \tag{3.17}$$

Aplicando a segunda lei de Fick (3.7) na equação 3.11, temos:

$$\frac{\partial [Sn]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D_A \frac{\partial [A^{-}]}{\partial x}\right] \tag{3.18}$$

onde D_A é o coeficiente de difusão do complexo A^{-} e não existe termo para a difusão de Sn_{Ga}^{+}, pois adotamo-lo como átomo imóvel.

A equação 3.18 pode ser escrita como:

$$\frac{\partial [Sn]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D_A \frac{\partial [A^{-}]}{\partial [Sn]} \frac{\partial [Sn]}{\partial x}\right] \tag{3.19}$$

Logo para a difusão de Estanho temos o seguinte coeficiente:

$$D = D_A \frac{\partial [A^{-}]}{\partial [Sn]} \tag{3.20}$$

Adotando $[Sn] = [Sn_{Ga}^{+}]$ e usando a equação 3.17, temos:

$$D = 3K D_A [Sn_{Ga}^{+}]^2 \tag{3.21}$$

Ou seja, o coeficiente de difusão depende muito da concentração de Estanho (quadraticamente).

Condições ricas em Arsênio:

Neste caso, teremos uma grande concentração do complexo A^- (já que existe um aumento das vacâncias de Gálio) que deverá compensar os elétrons doados por $[Sn^+_{Ga}]$. Shaw, em seu trabalho, afirma que uma compensação completa toma lugar, ou seja:

$$[A^-] = [Sn^+_{Ga}] = 1/2[Sn] \tag{3.22}$$

A concentração de elétrons será a concentração intrínseca de portadores n_i à temperatura de difusão.

Aplicando a equação 3.20 na equação 3.22 temos que o coeficiente efetivo de difusão será:

$$D = 1/2D_A \tag{3.23}$$

que é independente da concentração de Estanho.

Shaw cita o trabalho de Panish para afirmar que uma "compensação completa" ocorre quando crescemos GaAs:Sn sob condições ricas em Arsênio. Porém, Panish afirma apenas que o complexo A^- aumenta sua concentração compensando em parte os elétrons doados por Sn^+_{Ga}. Fica difícil também imaginar que amostras altamente dopadas com Estanho sejam intrínsecas à temperatura de difusão.

3.4.2 Mecanismo de Dissociação Substitucional-Intersticial (SID)

Em 1956, Frank e Turnbull [14] publicaram um trabalho sobre difusão rápida de Cobre em Germânio. Neste trabalho, eles propuseram o mecanismo de "dissociação" para explicar o processo de difusão em que átomos substitucionais se *dissociam* em intersticiais e vacâncias. A espécie intersticial tem uma alta difusidade, enquanto a substitucional possue uma alta solubilidade. A dissociação do átomo substitucional (S) em um interstício (I) e uma vacância (V) é expressa por:

$$S = I + V \tag{3.24}$$

A formulação matemática deste mecanismo foi feito por Weisberg e Blanc [11] e atualmente ele é conhecido por vários nomes: modelo Frank-Turnbull, modelo Weisberg-Blanc e mecanismo de dissociação substitucional-interticial (SID).

Um átomo pode mover-se rapidamente ao longo de interstícios até atingir uma vacância com a qual possa reagir e então tornar-se um dopante substitucional. Logo, este processo inclui vacâncias das sub-redes, dentre as quais os dopantes são incorporados, e agem como se fossem "armadilhas" para estes átomos que se difundem rapidamente via interstícios.

O modelo assume também que durante a difusão os átomos de impurezas são ionizados diferentemente em sítios substitucionais e interstícios, respectivamente: no caso substitucional, o átomo doará um elétron e se estiver em um sítio intersticial doará m-buracos, de forma que a reação de difusão será :

$$S^+ + e^- \rightleftharpoons I^{-m} + mh^+ + V \tag{3.25}$$

e aplicando a lei de ação de massas:

$$[S]n = K_I[I]p^m[V] \tag{3.26}$$

onde e^- = elétrons e h^+ = buracos,

n = conc. de elétrons e p = conc. de buracos.

Assumindo que:

$$[V] = [V^0] = constante \tag{3.27}$$

e como

$$np = n_i^2 \tag{3.28}$$

temos das equações 3.26 , 3.27 e 3.28:

$$[S]n^{m+1} = K[I] \tag{3.29}$$

onde $K = K_I[V](n_i^2)^m$.

Aplicando a segunda lei de Fick utilizando este modelo temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D_S\frac{\partial [S]}{\partial x} + D_I\frac{\partial [I]}{\partial x}\right] \tag{3.30}$$

com $C = [S] + [I]$ e onde C = conc. de impurezas. A equação 3.30 pode ser transformada em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(D_S + D_I\frac{\partial [I]}{\partial [S]}\right)\frac{\partial [S]}{\partial x}\right] \tag{3.31}$$

Assumindo que $[S] \gg n_i$ (na temperatura de difusão) e $[I] \ll [S]$ temos que:

$$[S] \simeq n \; e \; C \simeq [S] \tag{3.32}$$

Combinando as equações 3.29 e 3.32 temos:

$$[I] = \frac{[S]^{m+2}}{K} \tag{3.33}$$

Inserindo as equações 3.32 e 3.33 na equação 3.31, resultamos em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(D_S + D_I(m+2)\frac{[S]^{(m+1)}}{K}\right)\frac{\partial [S]}{\partial x}\right] \tag{3.34}$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\text{eff}}\frac{\partial C}{\partial x}\right) = \frac{\partial C}{\partial t} \tag{3.35}$$

com

$$D_{\text{eff}} = D_S + constante C^{(m+1)} \tag{3.36}$$

lembrando que $C \simeq [S]$.

Logo, o coeficiente efetivo D_{eff} depende da concentração de impurezas C. Se D_S puder ser negligenciado na equação 3.36, isto é , se:

$$D_S \ll (m+2)D_I\left(\frac{[I]}{[S]}\right) \tag{3.37}$$

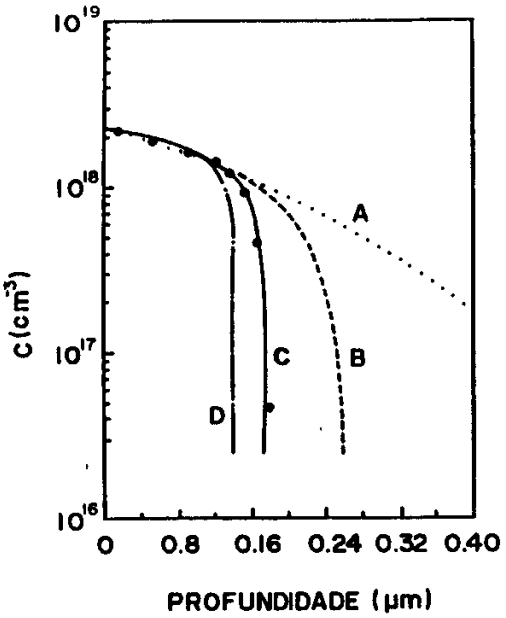


Figura 3.5: Concentração de Estanho x Profundidade - Comparação entre os perfis teóricos e os dados experimentais - Difusão 800°C- 10min - Perfís teóricos: (A) D= constante; (B) D~ C; (C) D~ C^2; (D) D~ C^3. [12]

então a equação 3.36 pode ser normalizada com respeito a valores de superfície:

$$D(x) = D_{sup}\left[\frac{C(x)}{C_{sup}}\right]^{\Delta q} \tag{3.38}$$

com $\Delta q = m + 1$.

Arnold *et al.*[12] publicaram um Artigo de Revisão em 1984 sobre difusão de Estanho em Arseneto de Gálio usando fontes de difusão "spin-on-glass". Os perfís encontrados puderam ser ajustados muito bem com o modelo SID como mostra a Fig. 3.5.

O melhor ajuste foi para $D \sim C^2$, ou seja, $\Delta q = 2$. Isto significa que o Sn_{Ga} é um doador e Sn_I é um aceitador.

Arnold também analisou a influência das condições ricas de Gálio e Arsênio na difusão. Para isso, utilizaram vários substratos semi-isolantes preparados com crescimento e níveis de dopagem diferentes. A tabela I mostra as amostras com as concentrações de dopantes e os métodos de crescimento.

Tabela I - Concentração de dopantes dada em $10^{16}cm^{-3}$ e métodos de crescimento (CZ: por processo Czochralski e B: por método Bridgman) de substratos de GaAs semi-isolantes[12].

Amostra	Cr	Fe	B	Si	Método de Crescimento
1	7,5	8	10	3	CZ
2	4	8	-	1	CZ
3	-	9-10	15	1	B
4	4,5	15	-	1	B
5.6	4	10	-	1	B

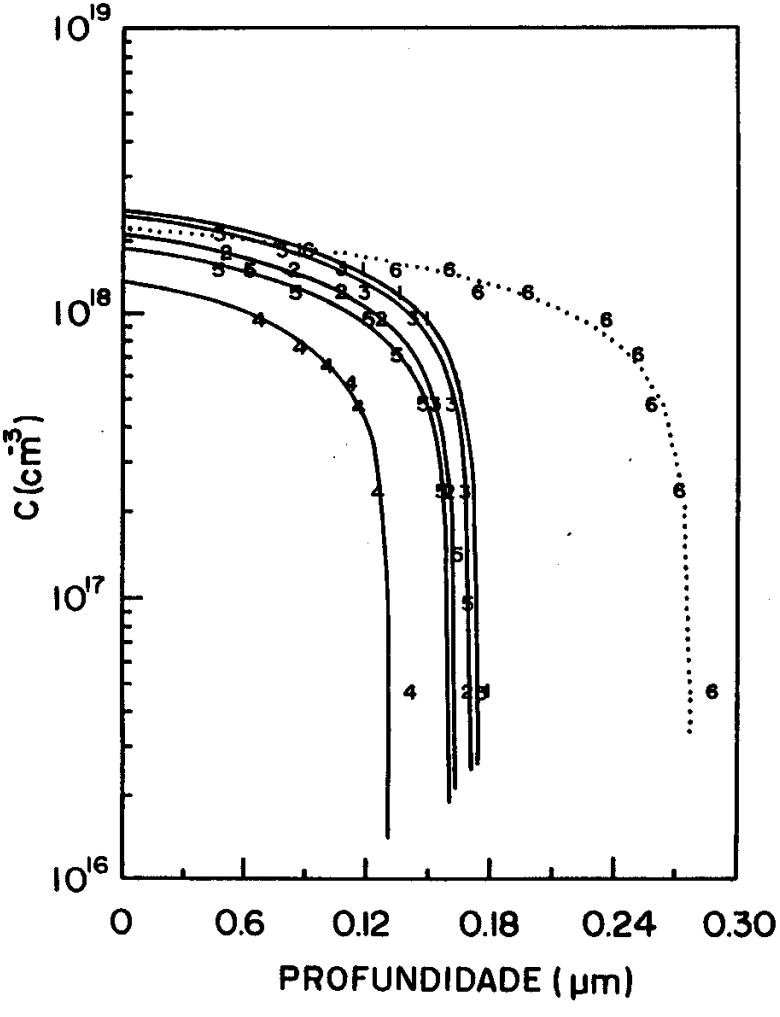


Figura 3.6: Perfis de Concentração de Estanho x Profundidade (para as difusões realizadas nos substratos citados na tabela I) e as curvas teóricas[12].

A Fig. 3.6 mostra os perfis encontrados para difusão de Estanho a 800°C - 10 min (amostras 1 a 5) e 800°C - 60min (amostra 6).

Os perfís puderam ser ajustados pelo modelo SID com $\Delta q = 2$. Como podemos notar, todos eles se comportam da mesma forma, exceto o da amostra 4. Talvez a diferença se dê devido à alta concentração de Ferro nesta amostra que pode ter influenciado na difusão. Análise para detectar níveis na banda proibida em dispositivos feitos a partir da mesma amostra, também mostraram uma grande concentração de um nível profundo que foi relacionado com o Fe. O mecanismo que explica a influência do Fe na difusão de Sn não é conhecido até hoje. Porém, Arnold concluiu que a diferença está basicamente no fato das amostras não serem estequiométricas e na concentração de vacâncias relacionadas a isso. A maioria das amostras foram crescidas sob condições ricas em Gálio, ao contrário da amostra 4.

De acordo com a equação 3.29 e fazendo $m = 1$, temos:

$$[S]n^2 = K_I[V]n_i^2[I] \tag{3.39}$$

com $[S] \cong n$, temos:

$$[S]^3 = K_I[V]n_i^2[I] \tag{3.40}$$

onde, no caso da difusão de Estanho:
$[S], [I]$ = conc. de Sn em sítios substitucionais (S) e intersticiais (I)
$[V]$ = conc. de vacâncias de Gálio e
K_I, n_i = constantes.

Para este caso, o coeficiente de difusão efetivo será :

$$D_{\text{eff}} = D_I \frac{\partial[I]}{\partial[S]} = D_I \frac{3[S]^2}{K_I[V]n_i^2} \tag{3.41}$$

ou

$$D_{\text{eff}} = D_I \frac{3[Sn_{Ga}]^2}{K_I[V_{Ga}]n_i^2} \tag{3.42}$$

A equação 3.42 demonstra que o coeficiente de difusão aumenta com a diminuição das vacâncias de Gálio, ou seja, sob condições ricas em Gálio. Este resultado concorda com os resultados da Fig. 3.6. A amostra crescida em condições sem excesso de Gálio (mais rica em V_{Ga}) apresentou coeficiente de difusão menor. Adicionalmente, há uma concordância também com o resultado encontrado por Shaw, para condições ricas em Gálio:

$$D = 3KD_A[Sn_{Ga}^+]^2 \tag{3.43}$$

ou seja, o coeficiente de difusão depende quadraticamente da concentração de Estanho substitucional.

3.4.3 Comparação entre os dois modelos

Também em seu trabalho, Arnold[12] mostra resultados experimentais de difusão de Estanho em GaAs, onde nos é possível comparar o Modelo de Shaw com o Modelo SID.

Pela Fig. 3.7, podemos ver os resultados experimentais de vários autores para a difusão. Ela mostra o gráfico Coef. de Difusão x Temperatura. Para os substratos ricos em Gálio e camadas LPE (condições ricas em Gálio) estudados por Arnold, os perfís encontrados puderam ser descritos precisamente pelo modelo SID. A energia de ativação da difusão foi extraída da relação D(1/T) da Fig. 3.7. Seu valor foi:

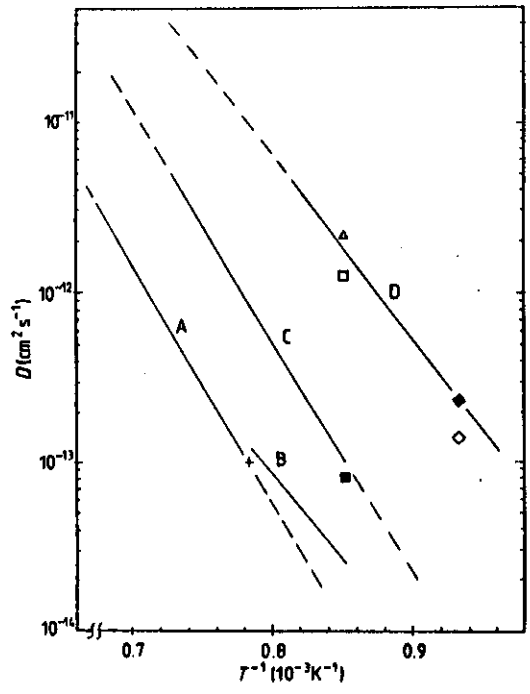


Figura 3.7: Coeficiente de Difusão de Estanho em GaAs x Temperatura. (◇, ◆)Substratos ricos em Ga, (△)Camadas LPE, (■)Substrato rico em Arsênio - Arnold *et al.*[12]; (□) Willians[15]; (+)Baliga e Gandhi[16]; (A)Goldstein e Keller[17]; (B)Yamazaki *et al.*[18]; (C) Fane e Goss[19]; (D) Arnold *et al.*[12].

$$E_a = 2\text{eV}$$

Esta é a energia de ativação para difusão ao longo de sítios intersticiais na rede[4].

Os resultados obtidos por Goldstein e Keller[17] e Fane e Goss[19] também são mostrados na Fig. 3.7. Estes autores fizeram difusões de Estanho em GaAs em ampolas seladas usando sobre-pressão de Arsênio (condições ricas em As). Os parâmetros de difusão levam a crer que a difusão via vacâncias de Gálio (método proposto por Shaw) predomina sobre a instersticial (SID). Isto é confirmado pela alta energia de ativação (E_a = 2,5eV) (obtida da curva (A) da Fig. 3.7) que corresponde a difusão via sub-rede do Gálio. De acordo com Chiang *et al.*[4], a energia de ativação para a difusão via sub-rede do Ga é da ordem de 2,5eV. Como exemplo temos:

- Zn - E_a = 2.49eV
- Cd - E_a = 2.43eV

Concluindo, temos que sob condições ricas em Gálio, o Estanho se difunde via mecanismo SID, ou seja, via interstícios. O método proposto por Shaw não se aplica neste caso, pois, segundo ele, o Sn difunde via sítios substituionais (V_{Ga}). Por outro lado, sob condições ricas em Arsênio, ele tende a se difundir via vacâncias de Gálio, onde o método proposto por Shaw pode ser aplicado.

3.4.4 Difusão de Gálio em SiO_2

Em processos de microeletrônica, filmes de SiO_2 que, entre outras aplicações, servem como capa protetora da superfície do GaAs contra a perda de Arsênio são amplamente utilizados. Porém, depois de várias experiências, comprovou-se que o Gálio tem facilidade em se desprender da superfície do GaAs e se difundir no filme de SiO_2. Seu coeficiente de difusão no filme é três vezes maior que o do Arsênio nas mesmas condições. Como utilizamos filme de SiO_2 (SOG) dopado com Estanho como fonte de difusão em nossas experiências, resolvemos estudar a difusão de Gálio pelo filme. Arnold *et al.*[12] citaram o problema e alguns trabalhos à respeito.

König e Sasse[45] fizeram um estudo dos efeitos de tratamento térmico em filmes de SiO_2 depositados em GaAs com várias orientações. O filme tinha a espessura de 130nm e foi depositado por processo pirolítico. O tratamento térmico foi a 940K por 1,2 e 4hs. A análise foi feita por XPS (Espectroscopia de foto-elétrons de raio-x) e os resultados mostraram que reações químicas ocorrem na interface SiO_2/GaAs e provocam a formação de Ga_2O_3 e As_2O_3. Uma quantidade mínima de Arsênio foi encontrada também na interface e foi detectada difusão de Gálio pelo filme. Uma cobertura de Ga se formou na superfície do filme (em maior quantidade para GaAs (100)). Os resultados são mostrados na Fig. 3.8.

O tratamento térmico oxida o GaAs formando Ga_2O_3 e As_2O_3. O As_2O_3 é relativamente instável e logo se converte para As puro.

A camada de Ga_2O_3 na interface previne contra a difusão de As. O elemento Ga e/ou Ga_2O pode facilmente ser transportado pelo Ga_2O_3 e entrar no filme de SiO_2, formando a cobertura de Ga detectada.

Katayama *et al.*[46] fizeram estudos dos efeitos do processamento térmico rápido (RTP) em filmes de SiO_2 com 200 nm de espessura sobre GaAs por XPS. O recozimento foi de 910°C/9s com taxa de aquecimento de 53°C/s. Difusão rápida de Ga pelo filme foi observada, além da formação de Ga_2O_3 e As_2O_3. Chegou-se também a conclusão que o coeficiente de difusão do Ga no filme usando RTP é por volta de duas ordens de grandeza maior que para o processo convencional.

Realizou-se também um estudo do aumento da concentração de Ga na superfície do SiO_2 com o aumento da taxa de aquecimento. Isso acontece por causa da diferença de temperatura existente entre o GaAs e o filme, que aumenta com a taxa de aquecimento. Com isso, aumenta-se o stress térmico existente na interface. É possível que a distância da ligação Si-O seja dilatada pelo grande stress e algumas ligações se rompam, facilitando a passagem do Ga que se difundirá no filme.

Katayama *et al.*[47]continuaram seus estudos da difusão de Gálio pelo filme de SiO_2 com o recozimento realizado por RTP. Neste novo artigo, eles estudaram o efeito da variação da espessura do filme na difusão de Ga. Eles concluíram que ela é maior para recozimentos a 760°C para filmes grossos e a 910°C para filmes finos. A Fig. 3.9 mostra a variação da concentração de portadores da superfície (N) com a espessura do filme para as duas temperaturas: 910 e 760°C.

Essa diferença de comportamento pode ser explicado por duas forças:

1. No caso do recozimento a 760°C:

   Como já foi mostrado por Katayama[46], quanto maior o stress térmico entre o SiO_2 e o GaAs maior a facilidade do Ga se difundir. Como o stress é maior para filmes mais grossos, é de se esperar que para eles a difusão de Ga seja maior.

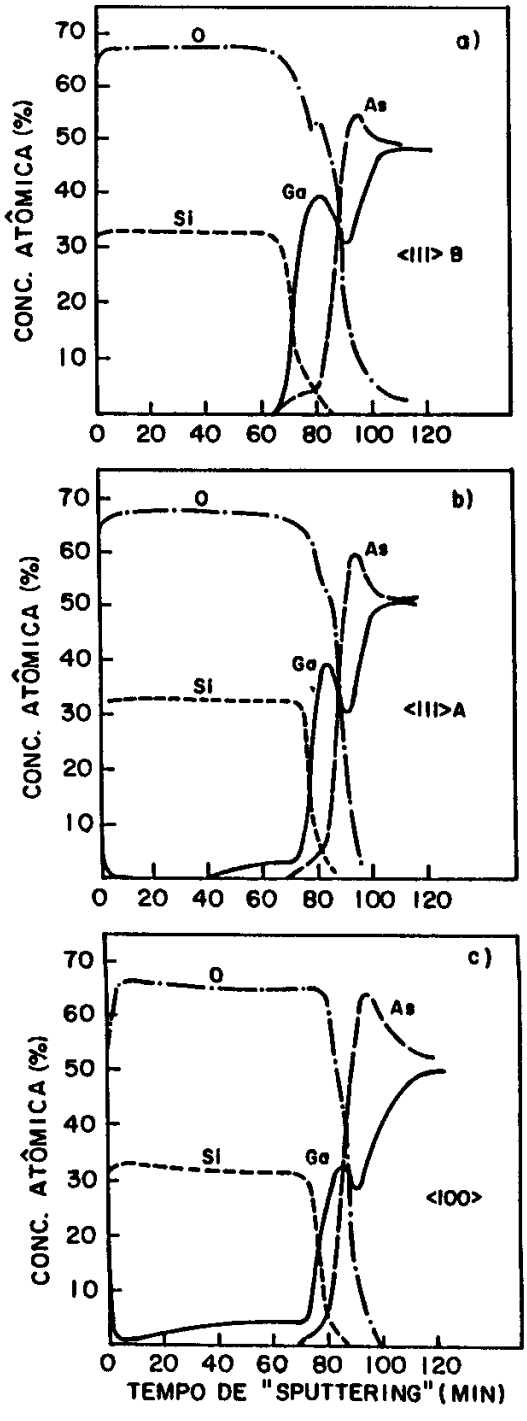


Figura 3.8: Análise XPS da influência do recozimento a 940K/4hs na interface SiO_2/GaAs. As orientações dos substratos são:(a) (111)B, (b) (111)A e (c) (100)[45].

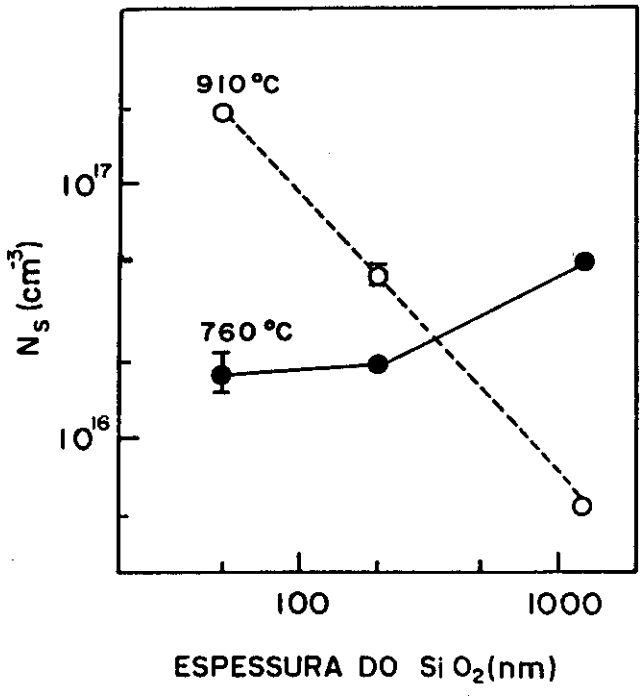


Figura 3.9: Concentração de portadores x Espessura do filme para recozimentos por RTP durante 9s[47].

2. No caso do recozimento a 910°C:

   As reações entre o GaAs e o SiO_2 na interface são:

$$3SiO_2 + 4GaAs \rightleftharpoons 4Ga + 2As_2O_3 + 3Si$$

$$As_2O_3 + 2GaAs \rightleftharpoons Ga_2O_3 + 4As$$

   O pico encontrado por XPS para o Arsênio na superfície do filme é muito baixo. Como ele tem dificuldade em se difundir no filme, concluiu-se que há perda de As evaporado por causa de rachaduras no filme de SiO_2. A perda de Arsênio ocorre mais rapidamente por recozimento em filmes de SiO_2 mais finos. Esta perda faz com que as reações possam ir para o lado direito mais para filmes finos que para os grossos, porque uma maior quantidade de Arsênio, que é produzida pela redução de GaAs e As_2O_3, se desprende das amostras de filmes finos. Como a 910°C a pressão de vapor de Arsênio é maior que a 760°C, a perda pode afetar muito a difusão de Gálio quando comparada com o stress térmico na interface em recozimentos a 910°C. A difusão de Gálio é controlada pelas taxas das reações químicas acima, as quais são aceleradas no caso de uma evaporação maior de Arsênio, como ocorre a 910°C em espessuras finas.

O desprendimento de Gálio da superfície do GaAs e sua difusão no filme de SiO_2 pode influenciar no mecanismo de difusão de Estanho no GaAs. A perda de Gálio da rede cristalina faz com que se formem muitas vacâncias (defeitos pontuais) que alteram as características do GaAs. Mostraremos como este fenômeno ocorre no capítulo 5.

3.5 Implantação Iônica de Magnésio em Arseneto de Gálio

3.5.1 Revisão Bibliográfica

Existem poucos trabalhos a respeito da implantação iônica de Magnésio em Arseneto de Gálio. Os dopantes tradicionais para a formação de camadas p e $p+$ em GaAs são Zinco, Cadmio e mais recentemente o Berílio. O motivo mais citado para tal fato, é que pouco se conhece sobre o mecanismo de difusão do Magnésio no GaAs. Na verdade, mais escassos ainda são os trabalhos sobre difusão.

O primeiro trabalho sobre a implantação de Mg data de 1972. Hunsperger *el al.* [20] resolveram pesquisar Mg e Be pois estes dois elementos são mais leves que o Zn e Cd e por isso penetram mais profundamente durante a implantação. Podemos assim obter camadas mais espessas, às vezes necessárias em certos dispositivos. Realmente, tanto o Be quanto o Mg são átomos bem mais leves que o Zn e Cd. Comparando-se suas massas atômicas temos:

- Berílio - 9
- Magnésio - 24
- Zinco - 65
- Cadmio - 112

Portanto, além de penetrar mais no cristal, o Be e o Mg causam menos danos à rede, pois são átomos menores.

Os autores utilizaram GaAs tipo n, (111). A implantação de Mg foi feita usando doses que variaram de 5.10^{13} - $1.10^{15}cm^{-2}$ à energia de 45keV. Para impedir a degradação da superfície durante o recozimento e a difusão de Mg para fora do cristal, foi depositada uma capa de 200nm de SiO_2 por "sputtering". Os recozimentos foram feitos de 100-900°C durante 15 min em forno convencional. A caracterização elétrica foi feita por Efeito Hall. Só foi observada ativação elétrica dos dopantes a partir dos 600°C. Para doses $\leq 1.10^{14}cm^{-2}$, foi observada 100% de ativação depois do recozimento a 800°C. Porém, para doses maiores, a ativação diminui quando se atinge temperaturas mais altas. Os autores atribuíram o fenômeno à difusão de Mg para fora do cristal ("outdiffusion") ou a talvez uma auto-compensação do cristal (já que se trata de GaAs tipo n). A espessura da camada p em amostras recozidas a 800-900°C foi de aproximadamente 0.4 μm. Foi obtida mobilidade da ordem de $100cm^2/V.s$ até nas amostras recozidas a 600°C, o que mostra que o Mg produz menos danos à rede que Zn e Cd, pois para estes dopantes é necessário recozimento acima de 800°C para que a mobilidade alcance este valor. Experiências com a implantação de Be também foram realizadas. Os resultados mostraram que o Be se ativa a temperaturas mais baixas que o Mg e também produz menos danos à rede que os dopantes tradicionais. Os autores terminam concluindo que é possível utilizar Mg e Be como formadores de camadas p implantadas em GaAs.

Após este trabalho, alguns grupos de pesquisa se interessaram pela implantação de Magnésio. Três importantes trabalhos foram publicados por Yeo *et al.* em 1979[21], 1980[22] e 1982[23]. As implantações de Mg foram feitas em GaAs semi-isolante em doses que variaram de 3.10^{12} a $3.10^{15}cm^{-2}$ em energias de 100 e 120keV. Os recozimentos foram feitos a 400-900°C em forno convencional. Os resultados obtidos concordaram em geral com os obtidos por Huspeger *el al.*[20]. Seus principais resultados e conclusões foram:

1. A primeira conclusão interessante é de que boas ativações podem ser obtidas mesmo para tempos curtos. Para implantação com dose de $1.10^{14}cm^{-2}$, 120keV e com recozimento a 750°C/2min, foi obtida uma ativação de 53%.

2. Os perfís de dopagem são altamente dependentes da temperatura. Quanto mais aumentamos a temperatura, maior a redistribuição do Magnésio pelo GaAs (difusão para dentro e para fora), diminuindo assim a ativação.

3. A ativação depende fortemente também da dose implantada. Por causa do limite de solubilidade do Mg no GaAs, quanto maior a dose, maior a perda de Mg por difusão para fora do cristal e portanto menor será a ativação. No caso de implantação com dose de $1.10^{14}cm^{-2}$, 120keV e recozimento a 750°C/15min, aproximadamente 13% de Mg foi perdido e os autores obtiveram até 88% de ativação. Porém quando atingimos a dose de $3.10^{15}cm^{-2}$ sob as mesmas condições, perdeu-se 81% de Mg por difusão para fora do GaAs e obteve-se apenas 7% de ativação.

Em 1984, Blunt *et al.* [24] publicaram o primeiro trabalho sobre recozimento de implantação de Mg em GaAs usando RTA. Para isso, os autores implantaram $1.10^{14}cm^{-2}$ de Mg a 150keV em GaAs semi-isolante. Para proteção do cristal foi depositado Si_3N_4 por CVD (Chemical Vapor Deposition). Os recozimentos foram feitos em um forno AG Heatpulse 210 que é um forno de aquecimento rápido de lâmpadas de halogênio. A taxa de aquecimento usada foi de 150°C/s. As temperaturas utilizadas foram 700-900°C e o tempo foi fixado em 5s. Foi feito também um recozimento a 750°C durante 15min em forno convencional para comparação com o RTA.

Os resultados obtidos para o RTA foram melhores que os conseguidos em forno convencional. A Fig. 3.10 mostra o perfil de dopagem das amostras.

Pode-se ver que a 800°C RTA temos uma ativação bem maior que para 750°C - 15min. Só a 900°C temos a redistribuição do perfil do Mg devido a sua difusão.

A partir daí, com o desenvolvimento do processamento térmico rápido, os grupos que estudavam implantação optaram por realizar este tipo de recozimento: além de controlar melhor o processo, o RTA permite o uso de tempos bem menores que faz com que o GaAs perca menos Arsênio e não se degrade.

Patel *et al.*[26] publicou, pela primeira vez, um trabalho muito interessante sobre dupla implantação de Mg+As. A idéia foi tirada de grupos que tiveram bons resultados com implantação de Zn+As.

Como comparação foram feitas: implantação simples de Mg e a implantação dupla. A dose e energia do Mg foi a mesma para as duas: $1.10^{15}cm^{-2}$ / 100keV. No caso do Arsênio foi escolhida energia de 290keV de forma com que os perfís coincidissem. Como dose de As, os autores usaram $7.10^{14}cm^{-2}$. Os recozimentos foram feitos por RTA (700-900°C - 30s) utlizando capa de Si_3N_4 como encapsulante. A caracterização foi feita por Efeito Hall. Na Fig. 3.11 são mostrados os resultados de conc. de portadores, mobilidade e resistividade em função da temperatura de recozimento. Pode-se ver pela figura que para temperaturas acima de 750°C os resultados para a dupla implantação são bem melhores que para a simples, com exceção da mobilidade, já que a dupla implantação deve causar mais danos à rede. A maior ativação obtida para a implantação simples foi de 14% (700°C) e para a dupla, 40% (900°C) que é um valor altíssimo para esta alta dose. Com a dupla implantação, a redistribuição de Mg é insignificante mesmo a altas temperaturas.

Os autores concluem que o Magnésio se difunde via interstícios. Se implantarmos Arsênio, as vacâncias de As vão diminuir, aumentando as de Gálio. Estas últimas servem de armadilhas

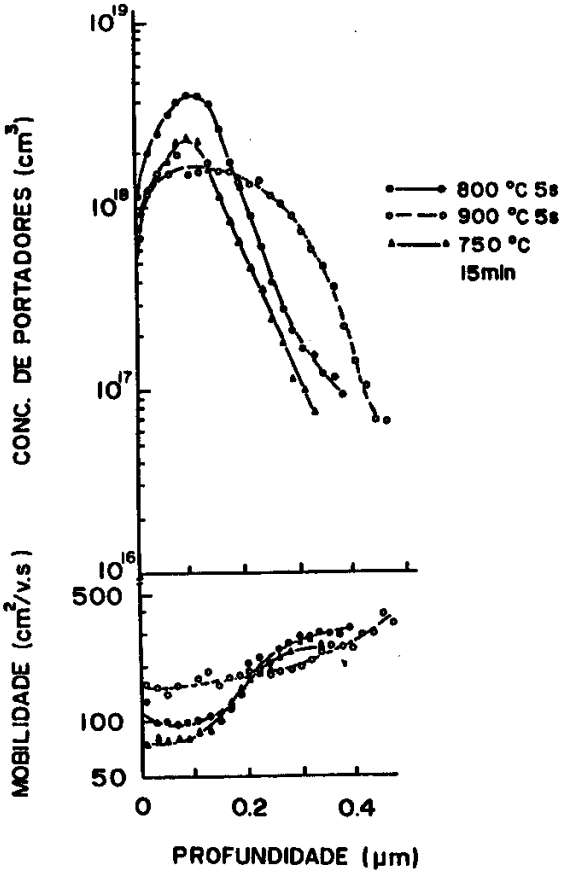


Figura 3.10: Concentração de portadores e Mobilidade x Profundidade[24]

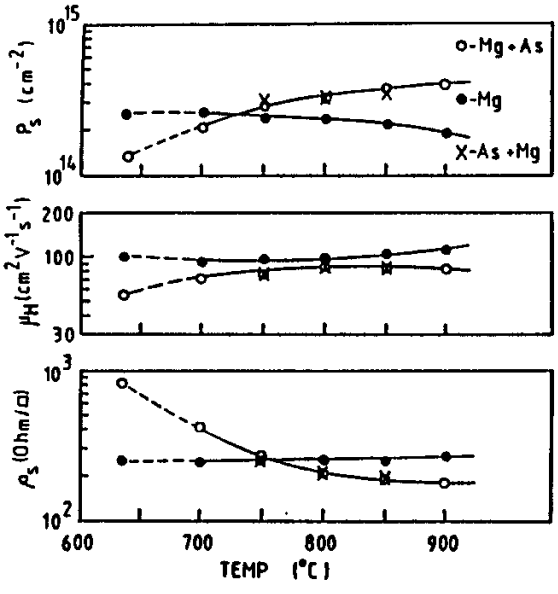


Figura 3.11: Concentração de Portadores (P_S), Mobilidade(μ_H) e Resistividade(ρ_S) x Temperatura de Recozimento[26]

para os átomos de Mg, impedindo sua difusão: logo que começa a se difundir o Mg encontra uma vacância de Gálio e a ocupa, ativando-se. Por isso, com a dupla implantação, há pouca difusão para dentro ou para fora do cristal, aumentando-se assim a ativação.

Outro grupo de pesquisadores que trabalhou no assunto foi o de Choudhury *et al.*. Em 1986 eles publicaram um trabalho [27] que usa pela primeira vez o método EOP (Enhanced Overpressure Proximity). Este método será explicado em detalhes no capítulo 5. A implantação de Mg foi feita em doses de 1.10^{14} e $1.10^{15}cm^{-2}$ a 200 ou 320keV. A caracterização foi feita por Efeito Hall e C-V eletroquímico. Os resultados obtidos estão na Tabela II.

Tabela II: Resultados obtidos após recozimento de camadas implantadas com Mg com dose e energia variáveis[27]

E_I (keV)	Φ ($10^{14}cm^{-2}$)	T (°C)	t (s)	A (%)	μ ($cm^2/V.s$)	R_s ($\Omega/\square$)	C_p ($10^{18}cm^{-3}$)
200	1	850	30	72	134	641	4,0
200	1	950	10	80	165	472	2,3
200	1	1000	5	86	148	489	3,2
320	1	850	30	64	143	681	2,9
320	1	950	10	81	182	422	1,8
320	1	1000	5	77	168	482	1,9
200	10	950	10	20	88	357	6,1
200	10	950	20	14	169	264	3,1
200	10	1050	2	20	176	176	6,7
200	10	1050	5	19	153	216	3,1
320	10	850	15	35	131	137	16,0
320	10	950	5	38	128	128	10,0
320	10	950	10	34	140	133	3,8
320	10	1050	5	36	141	123	4,3

Onde: E_I = energia da implantação, Φ = dose implantada, T = temperatura, t = tempo, μ = mobilidade, R_s = resistência de folha e C_p = concentração de pico do perfil de dopagem medida por C-V Eletroquímico.

Pelos resultados pode-se concluir que a ativação realmente cai com o aumento da dose, como já foi reportado anteriormente. Os perfís medidos por C-V eletroquímico mostraram que para a dose mais alta, o Mg se redistribui muito mais que para baixa dose ("outdiffusion"). A influência da difusão (para fora) de Mg na ativação elétrica é confirmada pela redução da ativação em amostras que foram implantadas com baixa energia. A posição do pico perto da superfície para implantações a 200keV (comparada com a de 300keV) resulta em um aumento da difusão de Mg para fora do GaAs. Quanto aos recozimentos, os autores concluíram que pode-se usar altas temperaturas desde que os tempos sejam bem curtos. Os excelentes resultados de ativação mostraram que o método EOP é mais eficaz que o método de aproximação e elimina a necessidade de uso de dielétricos.

O mesmo grupo publicou em 1987 um novo trabalho[28]. Desta vez, também usando o método EOP durante o recozimento, eles realizaram dupla implantação Mg+As em GaAs semi-isolante.

Para isso, foram realizadas implantações em três lâminas: na primeira implantou-se somente Mg ($1.10^{15}cm^{-2}$/100keV). Na segunda, Mg ($1.10^{15}cm^{-2}$/100keV) e As($7.10^{14}cm^{-2}$ /290keV) de forma que os dois perfís coincidissem. Na terceira lâmina, foi implantado Mg (mesma dose e

energia que as anteriores) e As ($1.10^{15}cm^{-2}$/400keV) onde o perfil de As estaria mais profundo que o do Mg. Os recozimentos foram feitos em RTA. Os resultados são mostrados na tabela III.

Tabela III: Resultados obtidos após recozimento de camadas implantadas com Mg e Mg + As com dose e energia variáveis[28]

Íon	E_I (keV)	Φ ($10^{15}cm^{-2}$)	T (°C)	t (s)	A (%)	μ ($cm^2/V.s$)	R_s ($\Omega/\square$)	C_p ($10^{19}cm^{-3}$)
Mg	100	1	900	20	13	128	363	0,78
Mg	100	1	950	10	12	139	382	0,59
Mg	100	1	950	5	17	114	327	1,3
Mg	100	1	1000	2	18	111	316	1,1
Mg	100	1	900	20	38	89	185	2,3
As	290	0,7						
Mg	100	1	950	10	39	86	187	2,5
As	290	0,7						
Mg	100	1	950	5	42	89	167	3,2
As	290	0,7						
Mg	100	1	1000	2	42	89	165	2,7
As	290	0,7						
Mg	100	1	900	20	49	93	138	2,3
As	400	1						
Mg	100	1	950	10	52	84	144	2,8
As	400	1						
Mg	100	1	950	5	55	77	148	2,9
As	400	1						
Mg	100	1	1000	2	61	75	136	2,7
As	400	1						

Onde: Íon = íon implantado, E_I = energia da implantação, Φ = dose implantada, T = temperatura, t = tempo, μ = mobilidade, R_s = resistência de folha e C_p = concentração de pico do perfil de dopagem medida por C-V Eletroquímico.

Os melhores resultados obtidos foram os da terceira lâmina. O perfil de Arsênio mais profundo diminui as vacâncias de As em uma região maior no GaAs (região onde estará o perfil de Mg) fazendo com que o Mg ocupe logo as vacâncias de Gálio. A ativação encontrada para esta lâmina foi de 61% (o melhor resultado reportado para altas doses até aquele momento).

Humer-Hager *et al.* [29] fez, em 1987, comparações entre as implantações de Mg e Be. Eles fizeram implantações de Mg (1.10^{14}-$2.10^{15}cm^{-2}$/150keV) e Be (1.10^{14}-$2.10^{15}cm^{-2}$/70keV) em GaAs semi-isolante. Os recozimentos foram feitos tanto em forno RTA quanto em forno convencional. As medidas SIMS mostraram que o Be se redistribui mais que o Mg. Porém os resultados de Efeito Hall mostraram que o Be tem uma ativação maior. Os autores concluem que tanto o Be quanto o Mg podem ser usados como dopantes para a formação de camadas $p+$. Porém, dependendo das características que se quer obter, pode-se escolher ou um ou outro:

- Para o caso do Berílio, temos camadas com alta concentração de buracos e baixa resistência de folha.

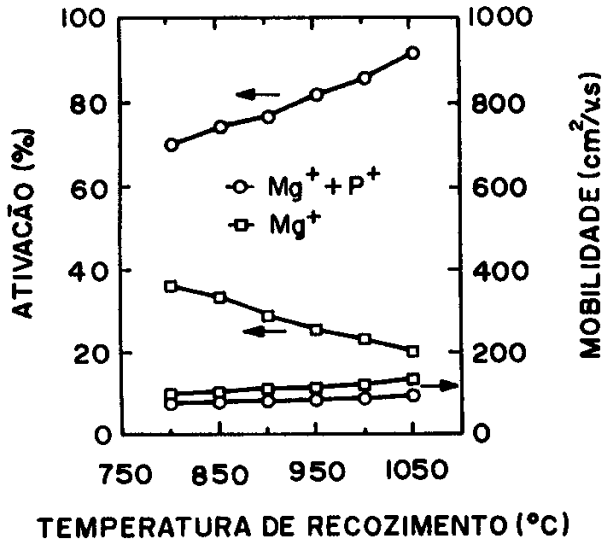


Figura 3.12: Ativação Elétrica e Mobilidade x temperatura de recozimento (t=5s)[30].

- Para o caso do Magnésio, temos maior precisão na posição da camada $p+$ (pela menor difusividade).

Shen *et al.*[30] trata pela primeira vez da dupla implantação de Mg+P. A idéia é a mesma que para a implantação Mg+As (aumentar as vacâncias de Ga), porém utilizando um íon mais leve (Fósforo) que ocupa as vacâncias de Arsênio sem danificar tanto a rede.

A implantação de Mg foi feita usando dose de $5.10^{14}cm^{-2}$ a 125keV e de P dose de $5.10^{14}cm^{-2}$ a 160keV, de forma com que os dois perfís coincidissem. Para o recozimento foi depositada uma capa de Si_3N_4 e foi usado tanto forno RTA (800-1050°C- 5s) quanto forno convencional (750°C-15min).

A Fig. 3.12 mostra os resultados para a ativação e mobilidade para a implantação simples e dupla.

Para 1050°C foi obtida uma ativação de 92% para a dupla implantação, valor nunca antes reportado para implantação de Mg em altas doses.

Os outros resultados são mostrados na tabela IV. Os autores compararam estes resultados com os obtidos por Chouhury[28] que fez implantação de Mg+As e concluíram que a dupla implantação Mg+P é bem mais eficiente.

Tabela IV: Resultados obtidos após recozimento de camadas implantadas com Mg e Mg + P[30]

Íon	E_I (keV)	Φ ($10^{14}cm^{-2}$)	T (°C)	t (s)	P ($10^{14}cm^{-2}$)	μ ($cm^2/V.s$)	R_s ($\Omega/\square$)
Mg	125	5	750	900	1,21	104	497
Mg	125	5	750	900	2,49	81	310
P	160	5					
Mg	125	5	1050	5	1,01	135	459
Mg	125	5	1050	5	4,60	94	145
P	160	5					

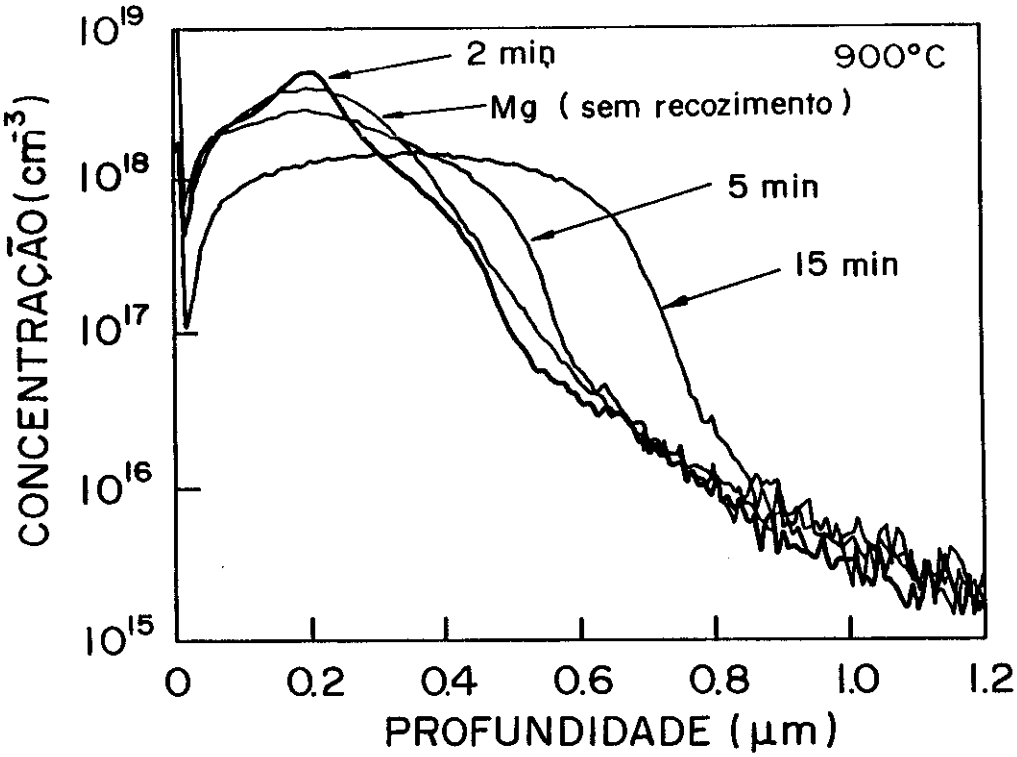


Figura 3.13: Perfil SIMS Concentração Atômica x Profundidade para Implantação de Mg ($1.10^{14}/cm^2$ / 120keV) - Perfil com e sem recozimento[32]

Onde: Íon = íon implantado, E_I = energia da implantação, Φ = dose implantada, T = temperatura, t = tempo, P = concentração de folha de buracos, μ = mobilidade e R_s = resistência de folha.

3.5.2 Difusão de Mg durante o recozimento após a Implantação Iônica

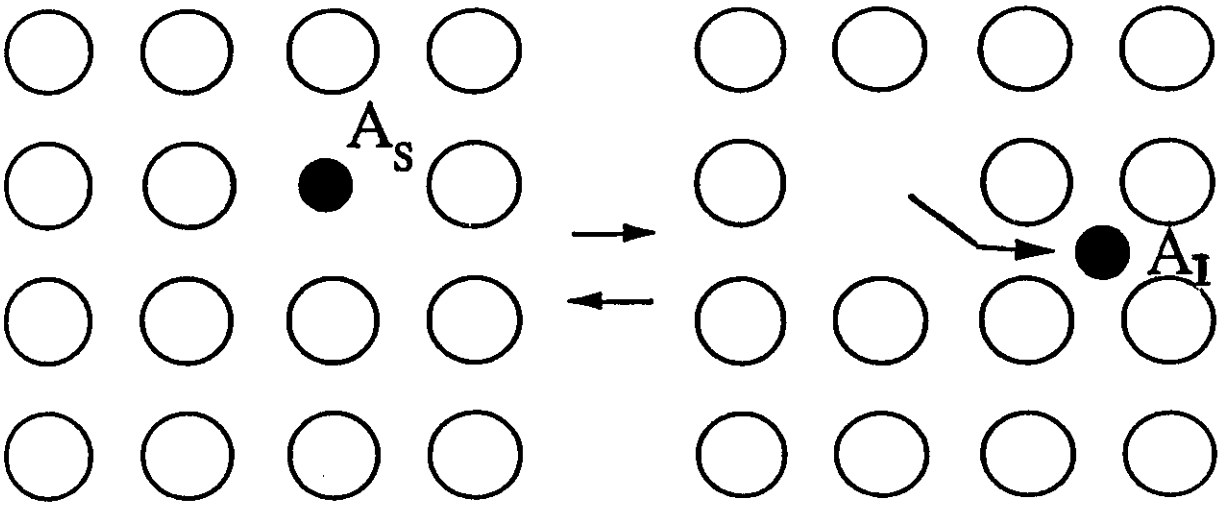
Robinson *et al.*[31] tentou explicar pela primeira vez porque o perfil de Mg não se redistribui tanto quanto outros dopantes, como o Be. Em sua tese de doutorado[32], Robinson explica em detalhes sua teoria sobre o assunto.

De fato, dependendo das condições de recozimento (temperatura e tempo), o perfil de concentração de Magnésio pode apresentar uma forma peculiar como é mostrada na Fig. 3.13.

Pela figura podemos ver que para o recozimento a 900°C-2min, temos a formação de um pico de concentração acima da concentração de Mg sem recozimento. Para este perfil, Robinson identificou três regiões distintas:

1. Pico de concentração perto da superfície,
2. Um "ombro" que se desenvolve depois do pico, sugerindo uma difusão dependente da concentração,
3. Uma "cauda" de difusão rápida para dentro do cristal.

Para os recozimentos com tempos maiores, o pico de concentração foi diminuindo, aumentando a difusão dependente da concentração ("ombro"). A explicação para tal comportamento é



$$A_S^{-1} + (j + 1 - m)h^+ \rightleftharpoons A_I^{+j} + V_{Ga}^{-m}$$

Figura 3.14: Esquema e reação do mecanismo SID - A_S = átomo dopante substitucional, h^+ = buraco, A_I = átomo dopante intersticial e V_{Ga} = vacância de Gálio[32]

baseado também na existência de Defeitos Pontuais. De fato, a implantação iônica, apesar de ser um dos mais eficientes processos de dopagem de semicondutores, tem como grande desvantagem a produção de danos na rede cristalina do substrato bombardeado.

Robinson explicou o comportamento do Magnésio durante o recozimento em cima de dois mecanismos: o SID (que já foi explicado na secção anterior) e o "kick-out". O mecanismo "kick-out" foi proposto por Gösele e Morehead[33] em 1981 e é uma alternativa para o mecanismo SID. Os autores adicionaram à reação 3.25 do SID uma relação de equilibrio entre interstícios e vacâncias de Gálio:

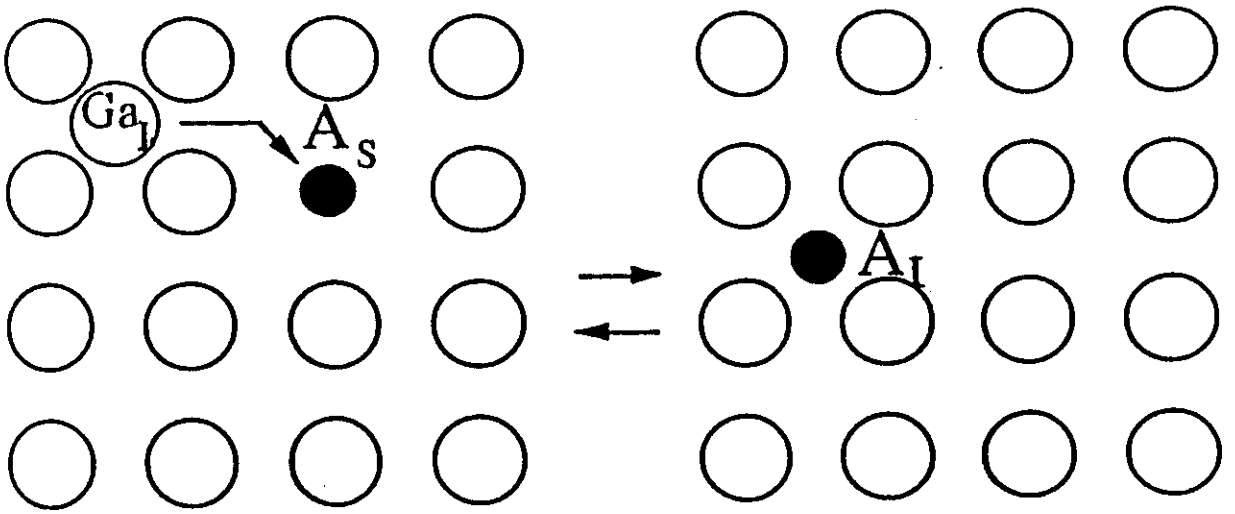
$$Ga_I + V_{Ga} \rightleftharpoons Ga_{Ga} \tag{3.44}$$

Neste modelo, a difusão ocorre quando um átomo dopante substitucional é "chutado" por um átomo de Gálio intersticial e cai em um interstício, onde ele irá se difundir rapidamente. O átomo dopante voltará à posição substitucional, "chutando" também um átomo de Ga de seu sítio na rede cristalina. As Fig. 3.14 e Fig. 3.15 mostram os esquemas e reações dos mecanismos SID e "kick-out" respectivamente.

Aplicando a lei de ação de massas na reação do mecanismo "kick-out" mostrada na Fig. 3.15, temos:

$$K_{KO} = \frac{[A_I]}{[A_S][Ga_I]p^{(j+1)}} \tag{3.45}$$

Pela relação 3.45, podemos ver que quanto maior a concentração de Ga intersticial maior a concentração de átomos dopantes que caem em interstícios, fazendo com que eles se difundam rapidamente.



$$A_S^{-1} + Ga_I^{+k} + (j + 1 - k)h^+ \rightleftharpoons A_I^{+j}$$

Figura 3.15: Esquema e reação do mecanismo "kick-out"- A_S = átomo dopante substitucional, Ga_I = Gálio intersticial, h^+ = buraco e A_I = átomo dopante intersticial[32]

Voltando a implantação iônica de Magnésio, Robinson concluiu que o excesso de defeitos pontuais causados pelo implante influenciará nas reações dos dois mecanismos. Depois da implantação, a região próxima a superfície tende a perder átomos da rede por causa da colisão entre os íons de Mg com os átomos de Ga e As. Estes últimos serão recuados para dentro do cristal. Logo, perto da superfície, formar-se-á uma região com excesso de vacâncias de Ga e As, enquanto na região mais profunda do GaAs teremos um excesso de átomos intersticiais. Nesta região durante o recozimento, o mecanismo "kick-out" fica operativo: o excesso de átomos intersticiais de Ga altera o equilíbrio da equação mostrada na Fig. 3.15, aumentando o número de átomos intersticiais de Mg com alta difusidade. Estes átomos irão se difundir rapidamente tanto para dentro (formando a "cauda" de difusão rápida no perfil) quanto para a região perto da superfície, havendo assim uma difusão contrária ao gradiente da concentração de Mg ("uphill"). Ao atingir esta região, os átomos de Mg são rapidamente aprisionados pelo excesso de vacâncias de Ga. Com isso, teremos uma região altamente dopada com Mg (pico de concentração), pois os íons implantados originalmente nesta região são também aprisionados pelas vacâncias e não se difundem, somando-se assim ao fluxo de Mg intersticial vindo da região mais profunda do GaAs.

Estes efeitos, porém, só são observados nos primeiros momentos do recozimento. Quanto maior o tempo, mais danos da rede (e consequentemente o excesso de defeitos pontuais) são eliminados. Aumentando-se também a temperatura, teremos uma diminuição do efeito "uphill" (o tempo para recozer o excessso de vacâncias e intersticiais produzidos pela implantação fica muito reduzido).

Robinson usou simulações computacionais dos defeitos causados pela implantação iônica com um programa que resolve a equação de transporte de Boltzmann (BTE) e com um programa TRIM. Estas simulações foram comparadas com os perfís implantados e com os depois de reco-

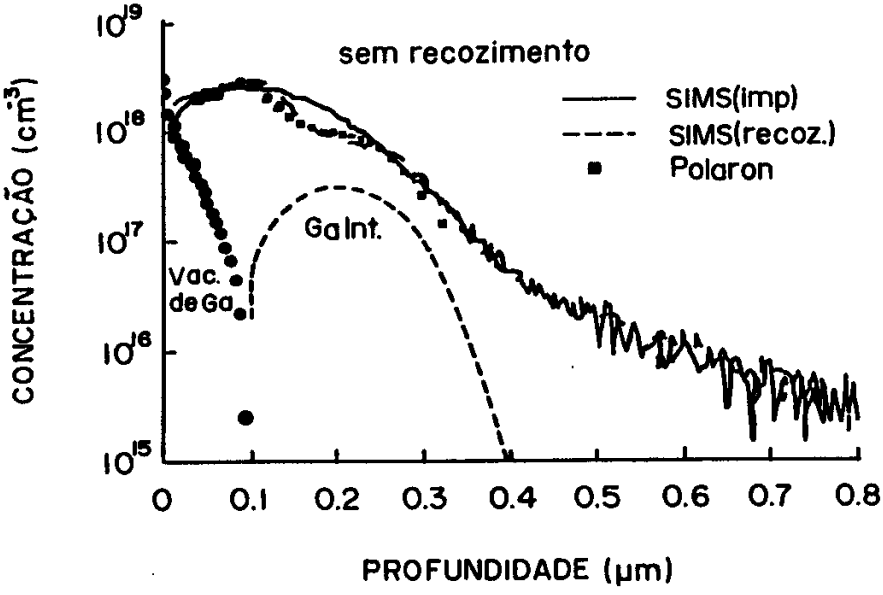


Figura 3.16: Perfil SIMS e Polaron para Implantação de Mg ($1.10^{14}/cm^2/120keV$ - 750°C-15min) e perfís de Conc. de Vacâncias de Ga e de Ga intersticial simulados por programa BTE [32]

zidos. A Fig. 3.16 mostra o perfil SIMS e Polaron de implantação de Mg e o perfil das vacâncias de Ga e o de Ga intersticial simulados por BTE. Podemos ver que a difusão "uphill" ocorre realmente entre as duas regiões de excesso de defeitos.

Com isso, Robinson explicou o perfil de Mg implantado após recozimento baseando-se na influência dos defeitos pontuais causados pela implantação iônica.

Como podemos ver, existe uma estreita ligação entre os defeitos pontuais do GaAs com a difusão de dopantes. No caso do Estanho, seja via interstícios ou por defeitos complexos, o átomo dopante necessita de defeitos pontuais para se difundir no GaAs. Variando a concentração de vacâncias de Gálio ou Arsênio, alteramos inteiramente a cinética do processo, aumentando ou diminuindo o coeficiente de difusão do Estanho.

No caso da implantação de Magnésio, vimos que por causa dos danos causados à rede, um excesso de defeitos pontuais influencia a difusão de Mg fazendo com que o átomo dopante difunda de uma região de baixa concentração para uma região de alta concentração. Para entender este processo, também foi preciso estudar a formação dos defeitos e seu perfil de concentração.

Portanto, como já citamos na introdução desta dissertação, é necessário conhecer os defeitos, suas concentrações e a forma como se comportam durante o recozimento, para que possamos controlar e entender o processo de difusão, permitindo também realizar a "engenharia de difusão".

Capítulo 4

Processo Sol-Gel

4.1 Introdução

A grande tendência hoje em microeletrônica, é a fabricação de dispositivos cada vez menores e consequentemente Circuitos Integrados com altíssima densidade de componentes. Atualmente, circuitos ULSI (Ultra-Large-Scale-Integrated) estão sendo desenhados com dimensão mínima abaixo de 0,5μm e com uma grande rede de multi-níveis de interconecções. Diminuir as dimensões e aumentar a densidade de dispositivos implica em aumentar o tamanho absoluto das interconecções que ligam um dispositivo ao outro. Porém, linhas finas e multi-níveis exibem uma série de problemas como eletromigração, rachaduras, etc, que estão ligados às propriedades dos materiais ou a falhas na etapa de cobertura de degraus no CI. Para evitar tais problemas, é necessário melhorar a *planarização* do CI e o preenchimento de vias de contato, com materiais de melhor qualidade. Planarização é uma das soluções mais interessantes, pois melhora o processo de litografia e resolve o problema da cobertura de degraus.

Existe, porém, uma técnica pela qual um filme fino isolante pode ser produzido de forma simples e barata: é o chamado método *"Spin-On-Glass"* (SOG). Filmes óxidos SOG são candidatos naturais para a planarização[34]. Este método combina as capacidades de planarização de um fluído com as propriedades dielétricas de um óxido, isolando perfeitamente as interconecções metálicas. Estes materiais podem preencher todas as regiões baixas da lâmina e produzir uma camada superior plana. Outra grande vantagem é o custo do processo. Comparando-se com outros métodos o custo por lâmina da deposição SOG é 10-20% do custo da deposição por CVD, por exemplo. Portanto, atualmente vários pesquisadores trabalham neste método.

Nosso interesse específico não foi estudar a planarização de CI com o material SOG e sim utilizá-lo como nossa fonte de difusão. Na verdade, outra grande aplicação do material SOG é como capa do GaAs quando realizamos algum tratamento térmico, para evitar a perda de Arsênio. Em nosso trabalho dopamos o filme SOG (SiO_2) com Estanho e ele serviu como fonte de difusão e como protetor da superfície. Vários trabalhos mostraram a viabilidade da técnica, utilizando forno convencional. Outra vantagem, é que o filme pode ser litografado e podemos difundir apenas em regiões pré-estabelecidas, o que não é possível com fonte de difusão em fase de vapor de forma direta.

Para entendermos o método "Spin-On-Glass" faremos um estudo físico-químico sobre a formação do filme, as reações e características do chamado *Processo Sol-Gel.*

4.2 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel baseia-se na transformação de um *sol* em um *gel*. Antes de mais nada, vamos esclarecer a nomeclatura utilizada neste processo. Um *colóide* é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (1-1000nm) que forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações dominantes são forças de pequena faixa tais como a atração de Van der Waals ou cargas superficiais. A inércia da fase dispersa é tão suficientemente pequena que exibe um movimento Browniano (ou difusão Browniana), um movimento randômico dirigido pelas colisões das moléculas suspensas. Um *sol* é um colóide de partículas sólidas em um líquido. Estas partículas, porém, são muito pequenas (da ordem de nanometros). Através de reações químicas do processo sol-gel (*hidrólise e condensação*) essas partículas aumentam de tamanho até se tornarem macroscópicas, formando o *gel*.

No processo sol-gel, os precursores (componentes iniciadores) para a preparação de um colóide consiste em um metal ou semi-metal circundado por vários ligantes que não são metais. No caso do filme SOG de SiO_2 utilizado em nosso trabalho, o precursor utilizado é o chamado tetraetóxido de silício, TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$. Este precursor é bastante popular porque reage rapidamente com a água (hidrólise). Em 1845, Ebelmen[35] reagiu $SiCl_4$ com álcool e formou o TEOS. A partir daí, pesquisas foram feitas para formar silicatos.

4.2.1 Hidrólise

Gels de silica são geralmente sinterizados pela hidrólise de um precursor utilizando um ácido mineral (HCl, por exemplo) ou uma base (NH_3) como catalizador. Muitos autores reportaram que os ácidos minerais são catalizadores mais efetivos que as bases em concentrações equivalentes. A reação de hidrólise é a primeira que ocorre no processo sol-gel:

$$Si(OR)_x + H_2O \rightleftharpoons Si(OR)_{x-1}OH + ROH \tag{4.1}$$

onde $R = C_nH_{2n+1}$ (no caso do TEOS, $n = 2$).

A reação de hidrólise troca o grupo OR por uma hidroxila (OH). A razão molar r (H_2O/Si) tem sido variada de 1 até 50 e a concentração de ácidos e bases de menos de 0,01 até 7M na fabricação dos sols, dependendo do produto final. Como a água e o precursor alcóxido não se misturam, é necessário acrescentar um solvente no sol para homogeneizar a mistura. A tabela I mostra a porcentagem molar de cada um dos componentes necessários para a fabricação de corpo de SiO_2, fibras, filmes e pó.

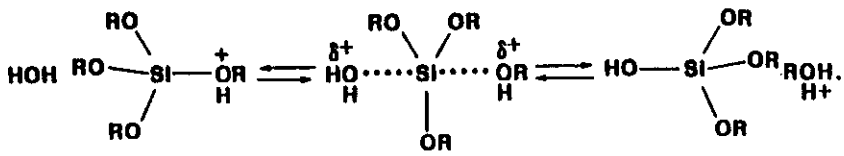
Tabela I - Composições de silicatos sol-gel para gel de corpo, fibras, filmes e pó[36].

Tipos de Gel de SiO_2	% molar					
	TEOS	EtOH	H_2O	HCl	NH_3	H_2O/Si
Corpo:						
etapa ácida	6,7	25,8	67,3	0,2	-	10
etapa básica	6,7	25,8	67,3	-	0,2	10
Fibras	11,31	77,26	11,31	0,11	-	1
Filmes	5,32	36,23	58,09	0,35	-	10,9
Pó	0,83	33,9	44,5	-	20,75	53,61

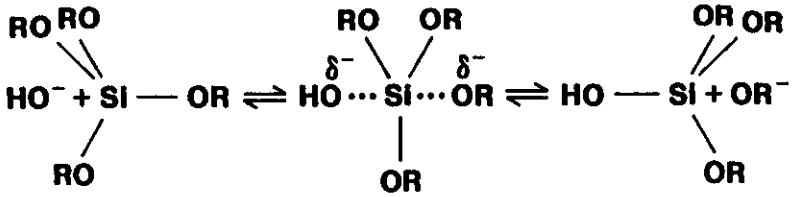
Catalização

A catalização das reações de hidrólise é feita por H^+, no caso de usarmos ácidos ou OH^-, no caso das bases.

Sob condições ácidas, o grupo OR é atacado por H^+ e o Sílicio fica mais suceptível ao ataque pela água. Pohl e Osterholtz[37] propuseram um mecanismo para a reação de hidrólise sob condições ácidas: ao atacar a molécula do TEOS (que já tem um grupo OR + H^+), a molécula de água também fica parcialmente carregada positivamente. A carga do grupo OR é então reduzida e ele tem facilidade de deixar a molécula $Si(OR)_4$, completando a reação de hidrólise. Esta reação é mostrada a seguir.



Já em condições básicas, a água se dissocia formando o grupo OH^- que atacará o átomo de Silício. Iler[38] e Keefer[39] propuseram um mecanismo parecido com a catalização ácida mostrada acima. Neste caso, o grupo OR fica parcialmente carregado negativamente quando o Si é atacado por OH^-. De novo, ele tem facilidade em deixar a molécula de $Si(OR)_4$, como mostra a reação abaixo.



Como vimos, o ataque feito pela água na reação de hidrólise pode ser facilitado quando utilizamos ácidos ou bases na fabricação da emulsão.

4.2.2 Condensação

Após a hidrólise, iniciam-se as reações de condensação:

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \rightleftharpoons \equiv Si - O - Si \equiv + ROH \tag{4.2}$$

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \rightleftharpoons \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \tag{4.3}$$

$$\equiv Si - OR + RO - Si \equiv \rightleftharpoons \equiv Si - O - Si \equiv + R - O - R \tag{4.4}$$

Nestas reações os grupos HO-Si e Si-OR reagem formando pequenas moléculas (Si-O-Si) mais álcool (ROH e ROR) ou água (H_2O). Esta reação também é catalizada por ácidos ou por bases. Na verdade, as reações de hidrólise e condensação também podem ocorrer simultaneamente, dependendo das proporções TEOS:H_2O:Catalisador utilizadas. Altas concentrações de água

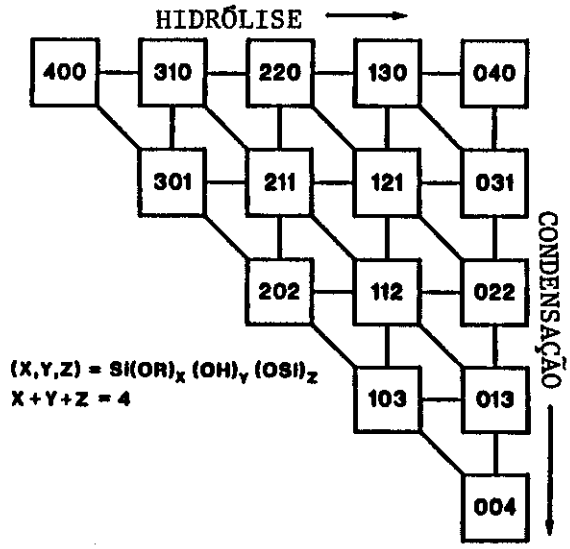


Figura 4.1: Matriz de formação do gel através das reações de hidrólise e condensação[36].

favorecerão as reações de hidrólise, mas inibirão as reações de condensação. A Fig. 4.1 mostra um esquema da matriz das espécies formadas durante as reações de hidrólise e condensação.

Esta matriz formulada por Kay e Assink[40] mostra 15 espécies de silicatos onde (X,Y,Z) representam o número dos grupos funcionais -OR, -OH e -OSi da molécula $Si(OR)_X(OH)_Y(OSi)_Z$ e X+Y+Z=4= coordenação do Si. A cinética do processo sol-gel dependerá da velocidade de passagem de um nível para outro.

4.2.3 Transição sol-gel-vidro

Estas reações de hidrólise e condensação podem continuar a produzir moléculas que contém Si. Pelo processo de *polimerização*, estas moléculas vão se agrupando formando moléculas cada vez maiores. Esta transição de *sol* (moléculas microscópicas) para *gel* (moléculas macroscópicas) é chamada de *geleificação*. Quando as espécies aumentam, ocorre um aumento da viscosidade do gel. A Fig. 4.2 mostra o gráfico Viscosidade x Tempo de preparação de uma solução com razão H_2O/TEOS de 1,74. Podemos notar que, com o passar do tempo, a viscosidade aumenta consideravelmente, por causa da geleificação.

Vários fatores diminuem o tempo de geleificação como: aumento de temperatura, aumento da razão H_2O/TEOS, aumento da concentração de catalisador, etc. O gel pode, então, ter várias formas como: monolíticos, filmes finos, fibras ou pó.

O estágio mais crítico do processo sol-gel é a cura ("drying"), onde ocorre a evaporação do solvente. É neste estágio que podem ocorrer as rachaduras. No início do processo de cura, a evaporação do líquido por microporosidades do gel provoca um grande stress nas capilaridades, e isto pode dar início à formação de rachaduras. Já nos estágios finais, as rachaduras são formadas por causa da não-uniformidade da contração do corpo. Esta não-uniformidade pode ocorrer por causa da inomogeneidade da temperatura ou da composição ou por causa de taxas de reação locais diferentes. Porém existem vários métodos para tentar eliminar este problema. No caso de filmes finos, este problema é menor que para os monolíticos, pois quanto mais espesso é o corpo,

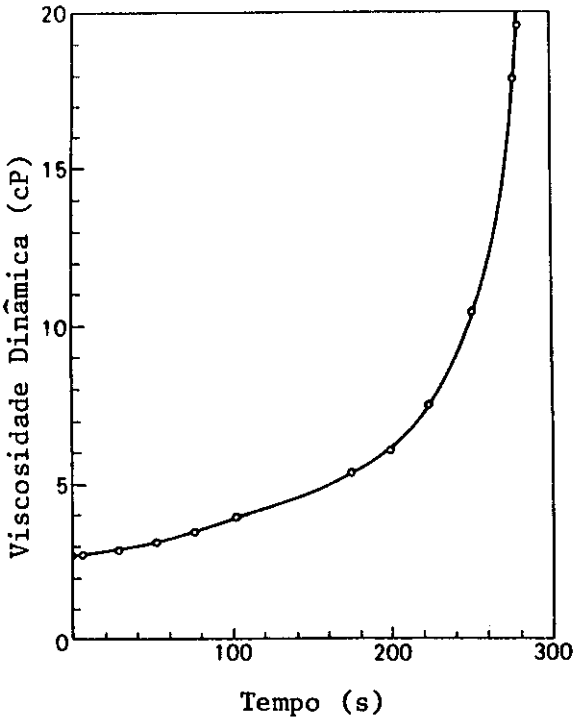


Figura 4.2: Gráfico Viscosidade Dinâmica x Tempo para uma solução com razão molar H_2O/TEOS igual a 1,74[41].

maior o stress.

Após o processo de cura, produzimos um gel sem solventes e os produtos das reações foram substancialmente removidos. Porém podemos ter ainda alguns componentes que não são os formadores de vidro como os grupos OR ou Si-OH. Também existe uma significativa densidade de poros. Para transformar este gel poroso em um vidro denso e homogêneo é necessário um processamento térmico à temperatura de formação do vidro. Por volta de 500°C é possível eliminar os grupos OR e Si-OH. Porém, para eliminar completamente os elementos indesejáveis e eliminar as porosidades ("sintering") é preciso atingir temperaturas bem maiores. Na maioria dos casos, esta temperatura está por volta de 1000°C, dependendo da composição do sol. A Fig. 4.3 mostra o gráfico Densidade x Temperatura para uma solução com razão H_2O/TEOS igual a 10, catalizada por ácido (HCl) ou base (NH_3). O sistema catalizado por HCl produz um gel com alta densidade (1,8g/ml) e sofre o processo de "sintering" a 700°C, quando atinge uma densidade de 2,2g/ml. Já para o sistema catalizado por base, o gel possue uma densidade bem menor (0,8g/ml) e a "sintering" não ocorre até atingirmos 1000°C.

Conforme aumentamos a temperatura, o gel perde peso (evaporação de componentes) e diminui de tamanho (eliminação de porosidades). Após o processo de "sintering", em alguns casos, o vidro (que é amorfo) pode começar a se cristalizar.

4.3 Fimes "Spin-on-Glass"

Como citamos na introdução do capítulo, os filmes "spin-on-glass" (SOG) estão sendo muito utilizados em microeletrônica nos últimos anos. Ele possue este nome por causa do processo de

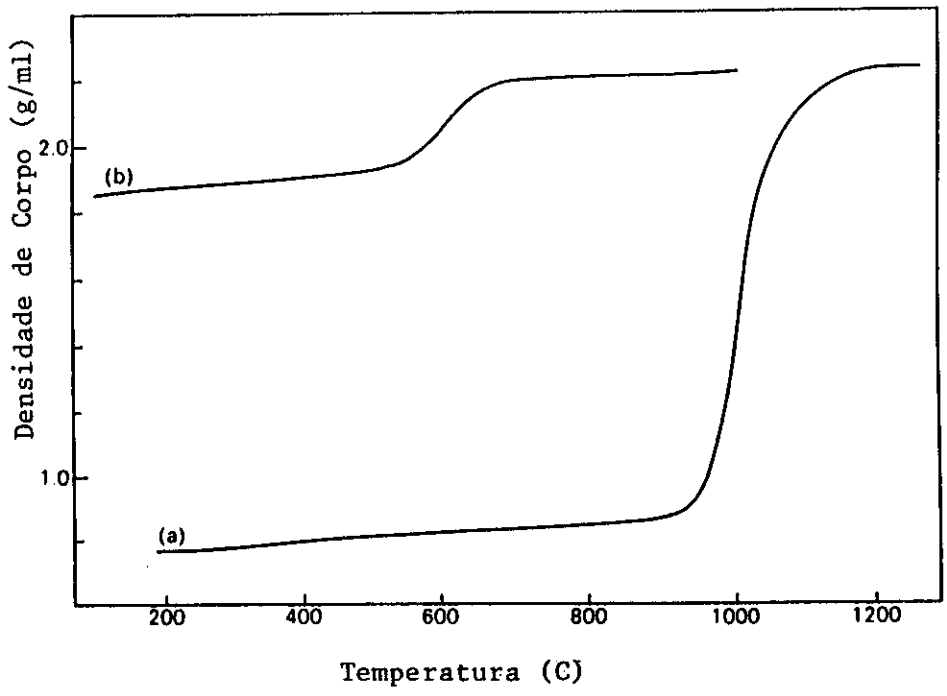


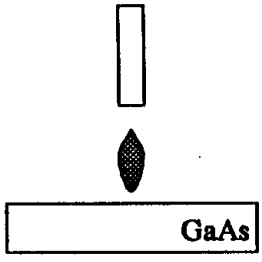
Figura 4.3: Gráfico Densidade de Corpo x Temperatura para uma solução com razão molar H_2O/TEOS igual a 10 e catalizada com: a) NH_3 e b) HCl[41].

deposição do filme. Basicamente o material SOG é um sol, cujo precursor pode ser o TEOS, que formará um gel em forma de filme fino. Primeiramente, é preparada a emulsão com determinadas proporções de H_2O:TEOS:Catalisador que não permitem a formação imediata do gel. Esta formação se fará no processo de cura do filme. Assim, podemos armazenar a emulsão por um tempo médio de 6 meses, de modo a utilizá-la várias vezes sem preparar novamente o sol. Para depositar a emulsão SOG, utilizamos um rotador ("spinner") que espalhará o líquido na superfície. A força centrífuga faz com que o líquido espalhe-se uniformemente sobre o substrato. Variando a velocidade do rotador podemos variar também a espessura do filme.

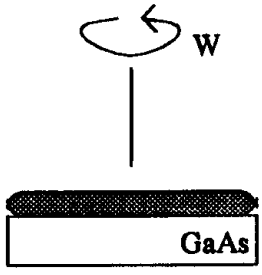
Após o espalhamento, é realizada a cura para eliminação do solvente. É nesta etapa que as reações de hidrólise, condensação e polimerização ocorrem, ativadas pela temperatura. Ela pode ser feita numa estufa, numa placa quente ou num forno. A temperatura de cura vai depender da composição do sol. Como já foi citado, é neste estágio que ocorrem as rachaduras, porém podemos eliminar o problema diminuindo a espessura do filme. Quanto maior a espessura, maior o stress térmico. A Fig. 4.4 mostra o esquema da deposição do filme SOG.

Finalmente teremos um filme sólido de SiO_2 (no caso do precursor TEOS). Se alcançarmos altas temperaturas (evitando rachaduras) podemos obter filmes cada vez mais densos. Este processo é de custo muito inferior que outros métodos de deposição e permite dopar o óxido com qualquer impureza desejada, fazendo do filme SOG uma fonte de difusão e uma capa protetora contra perda de Arsênio.

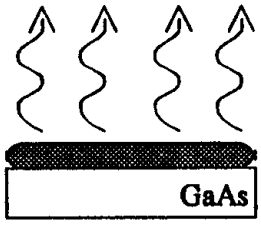
A fabricação de filmes finos é apenas uma das aplicações do processo sol-gel. Existem várias outras como fabricação de vidros de múltiplas composições, filtros, coberturas protetoras, componentes ópticos, etc.•



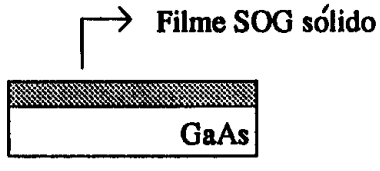
a) Aplicação da emulsão na superfície do substrato



b) Espalhamento da emulsão utilizando um rotador com velocidade W.



c) Cura do filme em estufa, placa quente ou forno, para evaporação do solvente.



d) Após a cura, forma-se um filme SOG sólido.

Figura 4.4: Esquema de deposição do filme SOG.

Capítulo 5

Difusão de Estanho em GaAs

5.1 Introdução

Neste capítulo, relataremos nossas experiências de difusão de Estanho em GaAs. Como já foi mencionado anteriormente, nossas difusões foram feitas em um forno de processamento térmico rápido e com a utilização de filmes finos "spin-on-glass" dopados com Estanho como fonte de difusão.

A primeira parte deste capítulo tratará das difusões realizadas utilizando uma emulsão SOG comprada da firma Filmtronics, EUA. Infelizmente, não obtivemos sucesso com esta fonte de difusão. Como veremos mais tarde, ela estava contaminada com outro dopante e só conseguimos obter camadas tipo p, o que não é esperado para a difusão de Estanho.

Tentando resolver este problema, resolvemos fabricar a fonte SOG em nosso laboratório, evitando assim qualquer contaminação. Nessa segunda etapa obtivemos bons resultados, como descreveremos na segunda parte do capítulo. Conseguimos obter camadas tipo n de boa qualidade, além de conseguir estudar os modelos de difusão envolvidos em nossas experiências, baseando-se no estudo dos defeitos pontuais existentes no GaAs.

5.2 Difusão a partir de SOG da firma FILMTRONICS

5.2.1 Forno de Processamento Térmico Rápido

Como já especificamos no capítulo 1, o tipo de sistema escolhido para realizar a difusão foi o Processamento Térmico Rápido (RTP) que permite diminuir o pacote térmico e controlar melhor o processo e suas variáveis que os sistemas convencionais.

Inicialmente, o sistema utilizado foi um forno do tipo RTP feito em nosso próprio laboratório. O forno possui 18 lâmpadas de halogênio com 1kW cada, tubo aberto, atmosfera de N_2, taxa de aquecimento de até 40°C/s. Ele é controlado por computador, o que permite maior controle da temperatura e do tempo, além de dar maior reprodutibilidade ao processo.

A Fig. 5.1 mostra um gráfico Temperatura x Tempo do processo. É necessário um pré-aquecimento (350°C/20s) para que tenhamos sempre as mesmas condições iniciais, dando reprodutibilidade ao processo.

O porta-amostra utilizado é feito de grafite e consta basicamente de um "copo" bem raso coberto por um disco. Seu esquema está na Fig. 5.2.

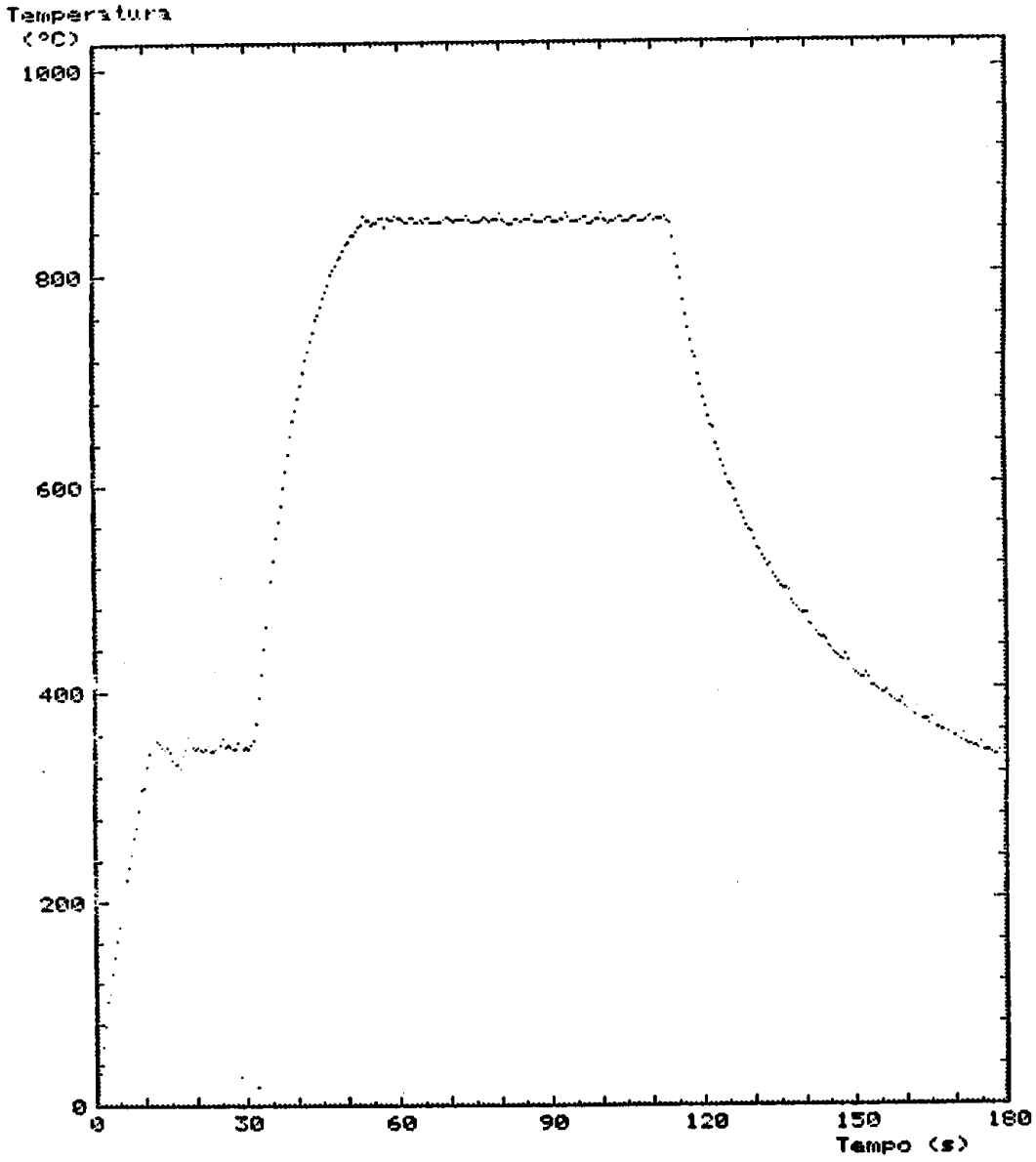


Figura 5.1: Gráfico Temperatura x Tempo - recozimento realizado no forno RTP - 850°C/60s.

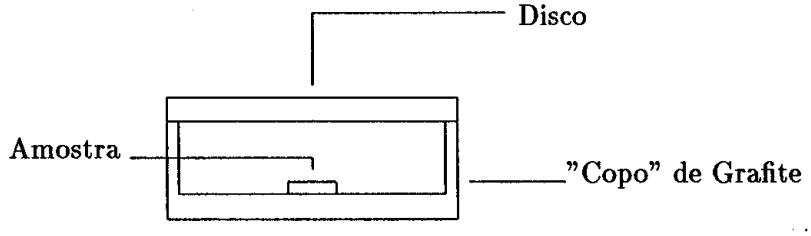


Figura 5.2: Esquema do porta-amostra

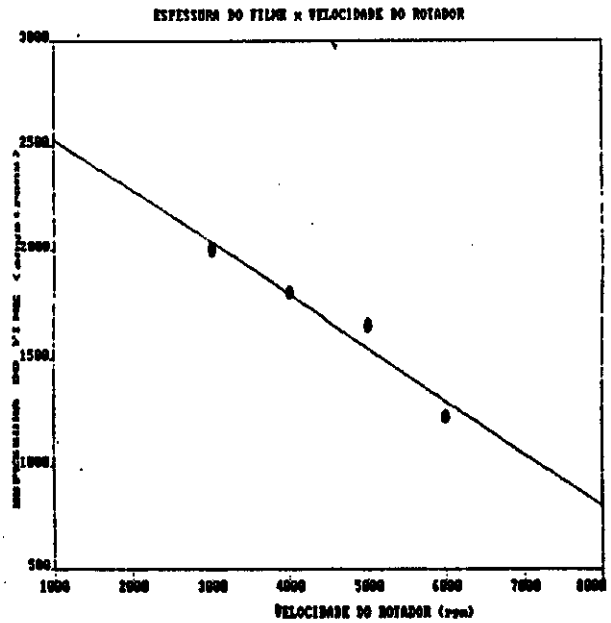


Figura 5.3: Gráfico Espessura do Filme x Velocidade do Rotador

5.2.2 Fonte "Spin-on-Glass"

As fontes utilizadas foram compradas da firma Filmtronics, EUA que produz emulsões "spin-on-glass" (SOG). Como já citamos no capítulo 3, o Gálio tem facilidade em se difundir por filmes de SiO_2. Como o SOG utilizado formará um filme de SiO_2 dopado com Estanho, optamos por comprar uma emulsão dopada com Estanho e com Gálio e outra dopada apenas com Estanho.

As fontes constam das seguintes concentrações:

1. Estanho - 3% + Gálio - 3%

2. Estanho - 3%

Após a chegada da fonte, iniciamos o estudo de sua aplicação e cura. De acordo com a especificação do fabricante, a emulsão devia ser espalhada a uma velocidade de 2000-6000rpm e depois curada a 100°C/15min.

Inicialmente, optamos pela velocidade do rotador de 4000rpm. Realizamos a cura a 90°C - 20min em uma estufa, e no forno RTP, já citado na primeira parte, foi realizada a difusão. O filme, porém, não resistiu ao stress térmico provocado pelo RTP, rachando-se e desprendendo-se do substrato.

Para impedir este tipo de problema, resolvemos diminuir a espessura do filme, diminuindo assim o stress. Para ter um maior controle da espessura, fizemos várias medidas de Espessura da amostra x Velocidade do rotador.

Depositamos o filme em quatro amostras variando apenas a velocidade de rotação do rotador. Depois fotogravamos linhas de 100μm. Através de corrosão do SiO_2 dopado por HF, formaram-se degraus entre o filme e o GaAs. Medimos a espessura de cada filme em um Perfilômetro (Alpha-Step).

As medidas encontradas estão na Fig. 5.3.

Como era esperado, a espessura cai com o aumento da velocidade. A velocidade de rotação escolhida foi 6000rpm, com espessura de aproximadamente 1200Å. Esta é uma espessura sufici-

ente para atuar como fonte infinita de dopantes e espessuras maiores aumentam a ocorrência de rachaduras devido ao stress térmico.

Realizamos também um estudo sobre a cura do filme. Optamos por utilizar uma Placa Quente que aquece a amostra de baixo para cima permitindo uma melhor evaporação do solvente, melhorando também a aderência do filme ao substrato. A melhor cura foi realizada utilizando várias etapas:

1. 90°C/90s - Placa Quente
2. 160°C/90s - Placa Quente
3. 260°C/90s - Placa Quente
4. 430°C/30min - Forno Convencional

De uma etapa para outra, existe uma rampa de temperatura lenta de forma a diminuir o stress térmico no filme fino. A cura deve ir até 430°C, pois nesta temperatura ocorrem as reações de polimerização [42].

Com este processo, obtivemos bons filmes que não se deterioraram durante a difusão.

5.2.3 Difusão de Sn em GaAs

O substrato escolhido foi GaAs semi-isolante (sem dopagem), orientação (100), do fabricante Wacker. Primeiramente os substratos eram decapados em 1μm para eliminar defeitos de superfície e para sua limpeza. Essa decapagem era feita com a solução $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2ODI$ (8:1:1), durante 1 minuto, à temperatura ambiente. Logo após era feito o espalhamento da emulsão (dopada com Sn e/ou Ga) utilizando o rotador a 6000rpm. A cura foi feita como o descrito na secção anterior.

As difusões foram realizadas no forno RTP e as temperaturas utilizadas foram de 850-930°C em tempos que variaram de 20-90s.

A retirada do filme é realizada com HF durante 5min.

A superfície das amostras estavam bem espelhadas. Porém, através de um microscópio óptico (aumento de 40 vezes) observamos pequenos pontos brilhantes que demonstram perda de Arsênio provocada provavelmente por micro-rachaduras no filme.

Passemos, então, para a caracterização das camadas difundidas.

5.2.4 Caracterização das camadas difundidas

A caracterização elétrica de nossas camadas foi feita basicamente por dois métodos: Efeito Hall e C-V eletroquímico. Faremos a seguir uma breve explicação sobre cada um dos métodos e logo após mostraremos nossos resultados.

Medidas de Efeito Hall:

Através das medidas de Efeito Hall, conseguimos obter a resistividade, concentração de portadores e mobilidade de nossas camadas difundidas[7]. Seu princípio baseia-se na influência de um campo magnético ($\vec{B}$), aplicado perpendicularmente à amostra, nos portadores (elétrons ou buracos).

Primeiramente são feitos quatro contatos ôhmicos de Índio na superfície da amostra como mostra a Fig. 5.4[52].

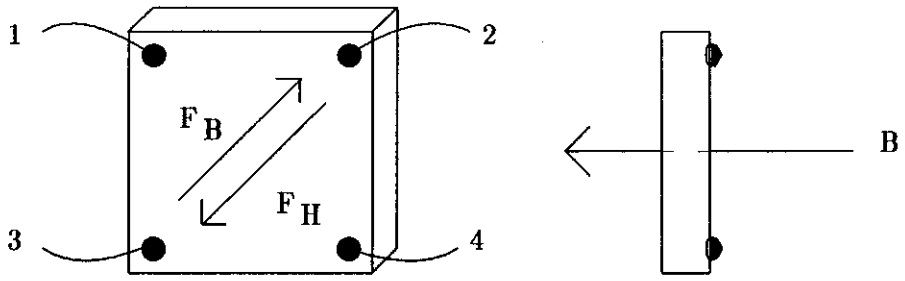


Figura 5.4: Esquema para medida de Efeito Hall - amostra com quatro contatos ôhmicos e influência do Campo Magnético $\vec{B}$ nos portadores

Para medirmos a resistividade (ρ), basta injetarmos uma corrente (I) entre os contatos 1 e 2 e medirmos a tensão (V) entre 3 e 4. Então teremos:

$$\frac{\rho}{h} = \frac{V}{I} f \tag{5.1}$$

onde h = espessura da camada difundida e f = fator de correção dependente da geometria da amostra.

Para medir a mobilidade e a concentração de portadores é preciso aplicar um campo magnético $\vec{B}$ (0,5T) perpendicular à superfície da amostra. Se injetarmos uma corrente entre 1 e 4, por causa do campo magnético aplicado, os portadores (elétrons, por exemplo) sofrerão uma força magnética (F_B) como é mostrada na Fig. 5.4. Esta força tem módulo igual a qv_dB, onde v_d é a velocidade dos elétrons. Se o campo estiver "indo para dentro" da amostra, os elétrons tenderão a ir para o canto da amostra onde está o contato 2. Com isso forma-se uma ddp (V_H) entre o contato 2 e 3 gerando uma força eletrostática ($F_H = qE_H$). Porém, quando as duas forças se cancelarem, os elétrons não irão mais para o lado do contato 2.

Neste caso:

$$F_H = F_B \; ou \; E_H = v_dB \tag{5.2}$$

e

$$V_H = E_H L = v_dBL \tag{5.3}$$

onde L = distância entre as cargas positiva e negativa que estão nos cantos da amostra.

Para calcular a mobilidade Hall (μ) dos elétrons, lembremo-nos que :

$$v_d = \mu E \tag{5.4}$$

e utilizando a lei de Ohm, $J = \sigma E = E/\rho$ (onde J = densidade de corrente, σ = condutividade elétrica e E = campo elétrico), temos:

$$v_d = \mu J \rho \tag{5.5}$$

Substituindo (5.5) na expressão para V_H temos:

$$V_H = B\mu J\rho L = B\mu\rho\frac{I}{Lh} \tag{5.6}$$

(5.7)

Logo:

$$\mu = \frac{V_H h}{BI\rho} \tag{5.8}$$

Como sabemos os valores de B, h, ρ (que medimos inicialmente) e V_H, podemos calcular μ (Mobilidade de Hall). Esta mobilidade só não corresponderá a mobilidade real, quando aplicarmos pequenos campos na amostra.

Para calcular a concentração de elétrons da camada (n), usaremos a relação $J = nqv_d$. Teremos então:

$$J = nqv_d = nq\mu J\rho \tag{5.9}$$

Logo:

$$n = \frac{1}{q\mu\rho} \tag{5.10}$$

Com isso, podemos medir a concentração de portadores, a mobilidade e a resistividade de nossas amostras utilizando-se as medidas de Efeito Hall.

Medidas de C-V Eletroquímico:

As medidas de C-V eletroquímico são medidas de capacitância feitas na região depletada de um diodo que se forma entre a amostra e uma solução eletrolítica.

Para realizar essas medidas utilizamos o sistema Polaron. A amostra fica em contato com uma solução eletrolítica formando um contato schottky. Este contato, quando polarizado com uma tensão V, formará uma região depletada no semicondutor que será o dielétrico. A região neutra da amostra e a solução serão as placas do capacitor. Neste caso, sabemos que[7]:

$$C_A = \frac{\varepsilon}{\omega} \tag{5.11}$$

e

$$\frac{d(1/C_A^2)}{dV} = \frac{2}{q\varepsilon n} \tag{5.12}$$

onde C_A = capacitância por unidade de área, ε = constante dielétrica do semicondutor, ω = profundidade da camada depletada e V = tensão aplicada no contato schottky.

Com a primeira relação calculamos a profundidade da camada depletada e com a segunda a concentração de portadores (n) neste ponto. Logo, medindo a capacitância e a derivada do inverso de seu quadrado, podemos medir a concentração e a profundidade. O sistema Polaron permite realizar uma decapagem química através da solução eletroquímica muito bem controlada. É feita uma medida de capacitância e logo após uma corrosão da camada que pode ter uma resolução de até 0,001μm. Então nova medida de capacitância é feita e logo após nova corrosão, e assim por diante. Com isso, podemos medir um perfil de dopagem Concentração de Portadores x Profundidade. O sistema Polaron também permite realizar medidas com e sem luz, o que permite saber se os portadores são elétrons ou buracos.

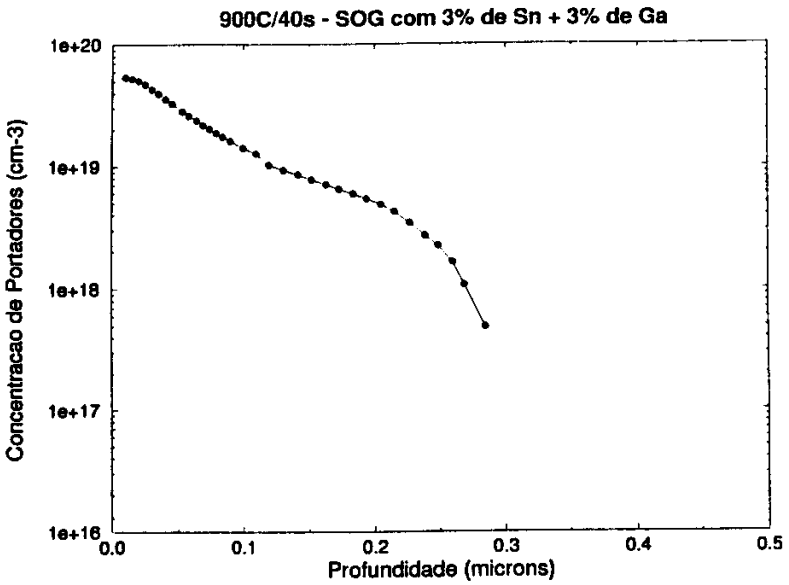


Figura 5.5: Perfil de dopagem medido por C-V Eletroquímico - Difusão: 900°C/40s, SOG dopado com Sn e Ga.

Resultados da caracterização:

Infelizmente tivemos um resultado não esperado: as camadas difundidas eram do tipo p. Chegamos a essa conclusão primeiramente pelas medidas de C-V eletroquímico. Elas indicaram uma alta concentração de buracos, da ordem de $10^{19}cm^{-3}$. A Fig. 5.5 mostra o perfil de C-V eletroquímico de uma amostra difundida a 900°C/40s utilizando fonte dopada com Sn e Ga.

O fato de se ter conseguido apenas camadas tipo p, indica que o Estanho talvez estivesse localizado nas vacâncias de Arsênio. Como já foi citado no capítulo 3, o Estanho é um elemento do grupo IV e portanto tem um comportamento anfótero: ocupando uma vacância de Gálio, ele se torna doador no GaAs e ocupando uma vacância de Arsênio, aceitador. Porém, na maioria dos trabalhos, ele se apresentou como um doador no GaAs. Isto demonstra que em nossas experiências algo de anormal aconteceu. Uma hipótese é que essa anormalidade venha do fato que nossa fonte seja dopada com Gálio. Essa dopagem deve ter sido muito alta, a ponto de que a concentração de vacâncias de Gálio caísse drasticamente e o Estanho teve de ocupar preferencialmente estas vacâncias de Arsênio, tornando o GaAs tipo p.

Para testar nossa hipótese, testamos a fonte SOG dopada apenas com Estanho (3%). Repetimos as mesmas experiências, porém o resultado foi o mesmo: só obtivemos camadas tipo p.

A tabela I mostra o resultado das medidas de Efeito Hall utilizando as duas fontes.

Tabela I - Medidas de Efeito Hall para amostras difundidas utilizando SOG dopado com 3% de Sn e 3% de Sn + 3% de Ga em várias condições

Fonte	T (°C)	t (s)	P ($10^{14}cm^{-2}$)	R_s ($\Omega/\square$)	μ ($cm^2/V.s$)
3% de Sn	870	30	1,50	530	76
3% de Sn *	870	60	2,72	500	48
3% de Sn	900	40	4,70	260	51
3% de Sn + 3% de Ga	870	60	1,58	500	73

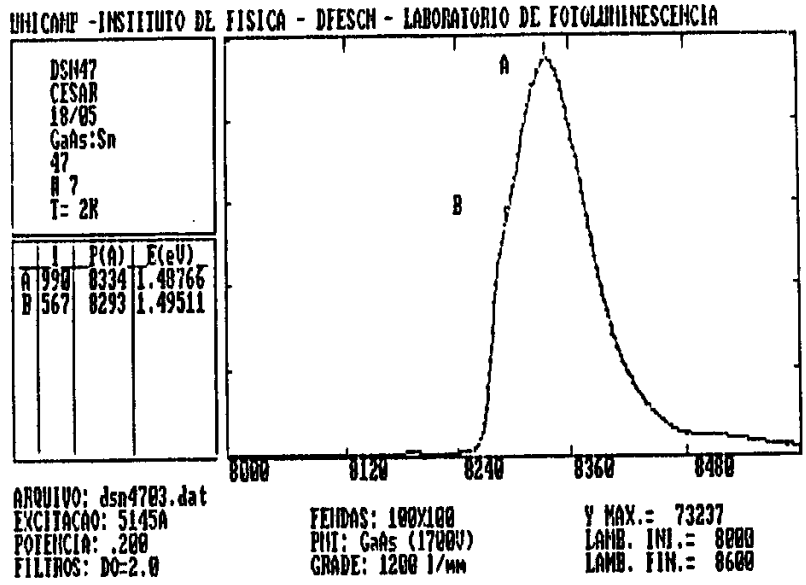


Figura 5.6: Espectro de Fotoluminescência - Difusão: 870°C/60s, SOG com 3% de Sn.

Onde: Fonte = concentração dos dopantes na fonte SOG , T = temperatura, t = tempo, P = concentração de folha de buracos, R_s = resistência de folha, μ = mobilidade.

5.2.5 Análise do filme/fonte e das camadas difundidas

A forma de se localizar o problema foi realizar uma série de análises tanto do filme quanto das camadas difundidas, utilizando-se várias técnicas de caracterização.

Fotoluminescência:

Realizamos medidas de fotoluminescência (FL) a 2K para observar se existe algum nível raso em nossas camadas[1]. Utilizamos uma amostra difundida a 870°C/60s com SOG dopado com 3% de Sn para realizar as medidas. Os resultados estão nas Fig. 5.6 e Fig. 5.7. As medidas foram feitas no laboratório de fotoluminescência do IFGW/UNICAMP.

Na Fig. 5.6, observamos um banda larga onde dois níveis médios podem ser assinalados: 1.48766 e 1.49511eV. O nível de 1.49511eV pode estar associado a Carbono. O de 1.48766 pode ser associado tanto a transições para o nível de Silício aceitador (na faixa de 1.4850eV), quanto ao nível aceitador de Zinco (1.4883eV). Em ambos os casos, teríamos contaminantes em nossa difusão que estariam provocando camadas tipo p, que não são esperadas para a difusão de Estanho.

A Fig. 5.7 mostra o espectro para níveis mais profundos. Encontramos um nível aceitador de Sn de 1.35470eV de intensidade muito fraca, que com certeza não pode ser responsável por concentrações de buracos da ordem de 10^{19} cm^{-3} .

Com isso, concluímos que o fato de nossas difusões serem tipo p não se deve a níveis aceitadores de Estanho no GaAs. Na verdade, é bem possível que tenhamos contaminantes em nossa fonte SOG que estariam difundindo no GaAs e dopando o cristal com buracos. A primeira hipótese

[1]Medidas feitas por César Augusto Curvello de Mendonça/IFGW.

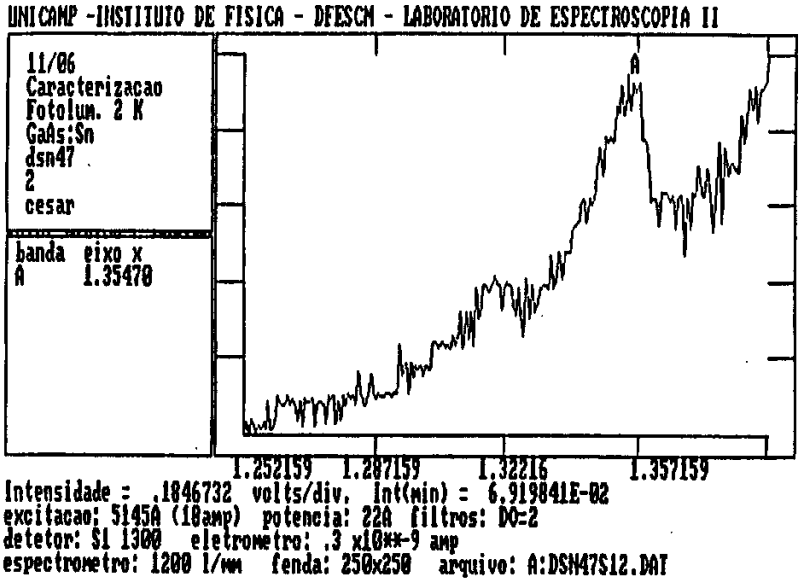


Figura 5.7: Espectro de Fotoluminescência - Difusão: 870°C/60s, SOG com 3% de Sn.

levantada, foi de que o contaminante fosse Carbono, já que o solvente das fontes SOG contém este elemento. Para descobrir se de fato essa hipótese era verdadeira, realizamos um estudo da cura do filme-fonte utilizando espectroscopia infra-vermelha e medidas de RBS.

Espectroscopia Infra-Vermelha:

Para realizar o estudo da cura do filme SOG, nos baseamos em um trabalho realizado por Gualandris *et al.*[42] Este trabalho descreve a presença de Carbono nas diversas etapas de cura de um fime SOG, fazendo uma análise através de espectroscopia infra-vermelha (IR).

De acordo com Gualandris *et al.*[42], o plasma de O_2 possui um papel importantíssimo na cura do filme SOG. A Fig. 5.8 mostra os resultados obtidos pelo grupo para um filme SOG em três etapas diferentes de cura: 175°C/60s (placa quente), 425°C/60min (forno convencional) e plasma de O_2/5min (temperatura ambiente).

Os autores comentam que só depois do plasma de O_2 é que o filme possui características de um bom filme de SiO_2 , pois o pico característico SiOSi ($\sim$ 1070 cm^{-1}) se forma. A explicação é que o plasma retira o Carbono existente no filme SOG, liberando CO_2. Na verdade, na Fig. 5.8, podemos observar picos de compostos de Carbono nas amostras curadas à 175 e 425°C (sem plasma):

$$SiC_6H_5 \text{ - } 1431cm^{-1}, \text{ SiOC - } 1134cm^{-1}, C_6H_5 \text{ - } 738 \text{ e } 698cm^{-1}$$

Depois de curado com plasma, o filme não apresenta mais estes compostos, ficando o pico de SiOSi mais intenso. Eles compararam os seus resultados da cura após plasma com um espectro de um SiO_2 térmico, onde fica claro este aspecto (Fig. 5.9).

Passemos agora a comparação de nossos resultados com este trabalho. Fizemos análise IR de três filmes SOG:Sn, curados de forma diferente:

1. Amostra #1 - cura: estufa (90°C/30min) e forno convencional (200°C/20min + 300°C/20min + 400°C/30min).

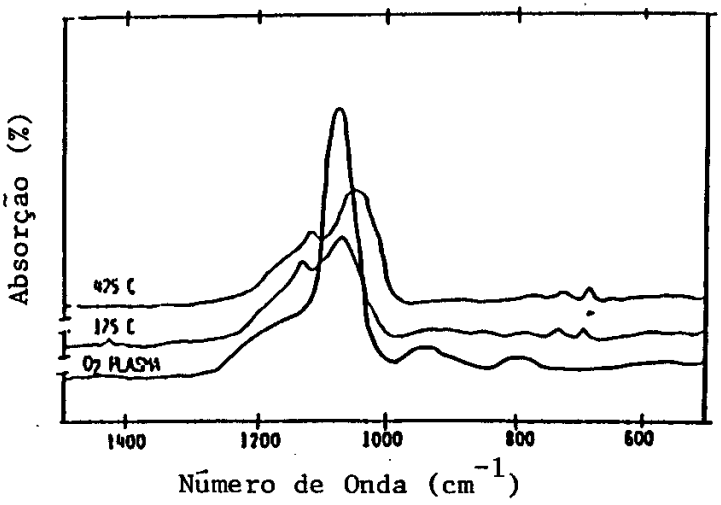


Figura 5.8: Espectro FTIR de um filme SOG depois da cura à 175°C, 425°C, e plasma de O_2 em uma faixa de 600-1500 cm^{-1}[42].

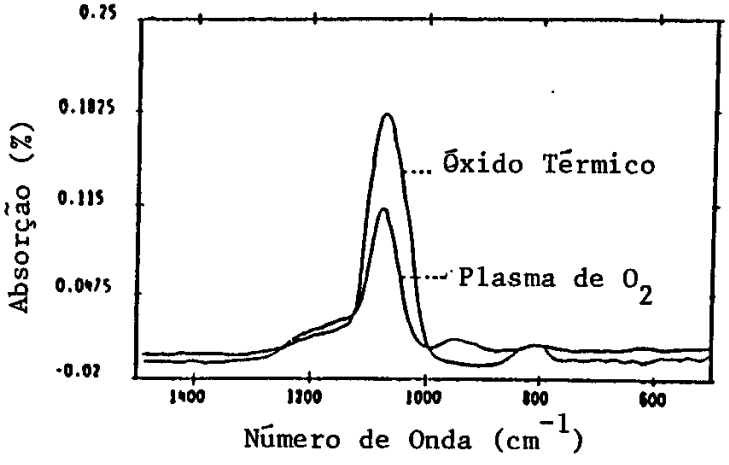


Figura 5.9: Espectro comparativo entre um filme SOG curado com plasma de O_2 e um SiO_2 térmico[42].

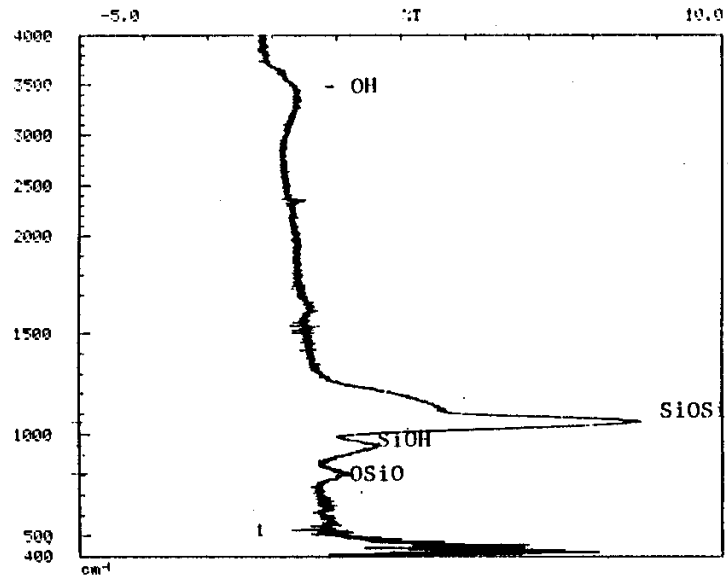


Figura 5.10: Espectro IR para amostra 1 - cura: estufa (90°C/30min) e forno convencional (200°C/20min + 300°C/20min + 400°C/30min).

2. Amostra #2 - cura: placa quente (90°C/90s + 160°C/90s + 260°C/90s) e forno convencional (400°C/30min).

3. Amostra #3 - cura: placa quente (90°C/90s + 160°C/90s + 260°C/90s) e plasma de O_2 a 400°C/30min.

As Fig. 5.10, Fig. 5.11 e Fig. 5.12 mostram as medidas de Espectroscopia IR feita nas amostras 1, 2 e 3 respectivamente. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ensino de Óptica do IFGW/UNICAMP no Espectrofotômetro Infra-Vermelho JASCO IR100.

Se observarmos os três espectros IR obtidos de nossas amostras, veremos que existe pouca diferença entre eles:

- AMOSTRA 1:

  Picos encontrados: SiOSi - 1066cm^{-1}, SiOH - 957cm^{-1}, OSiO - 794cm^{-1} e uma banda larga por volta de 3400cm^{-1} associada a ligações OH.

- AMOSTRA 2:

  Picos encontrados: SiOSi - 1069cm^{-1}, SiOH - 946cm^{-1}, OSiO - 794cm^{-1} e uma banda larga por volta de 3400cm^{-1}.

- AMOSTRA 3:

  Picos encontrados: SiOSi - 1067cm^{-1}, SiOH - 939cm^{-1}, OSiO - 799cm^{-1} e uma banda larga em 3400cm^{-1}, porém de maior intensidade que nas outras amostras.

A única diferença acentuada entre as amostras que não sofreram plasma de O_2 e a que sofreu, foi o aumento de ligações OH, o que também foi reportado por Gualandris *et al.* Eles associaram este aumento a perda de Carbono e com isso diminuição dos compostos C-H, fazendo com que o H se ligasse ao Oxigênio. Entretanto, nas três amostras observamos a formação de um bom

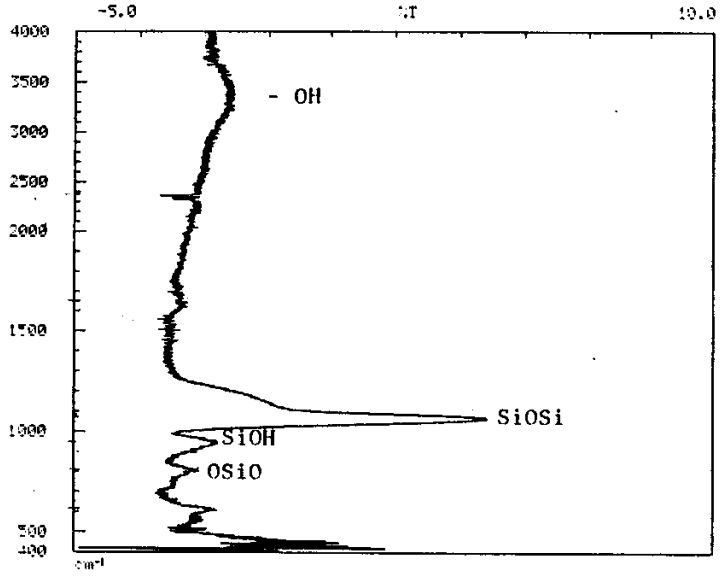


Figura 5.11: Espectro IR para amostra 2 - cura: placa quente (90°C/90s + 160°C/90s + 260°C/90s) e forno convencional (400°C/30min).

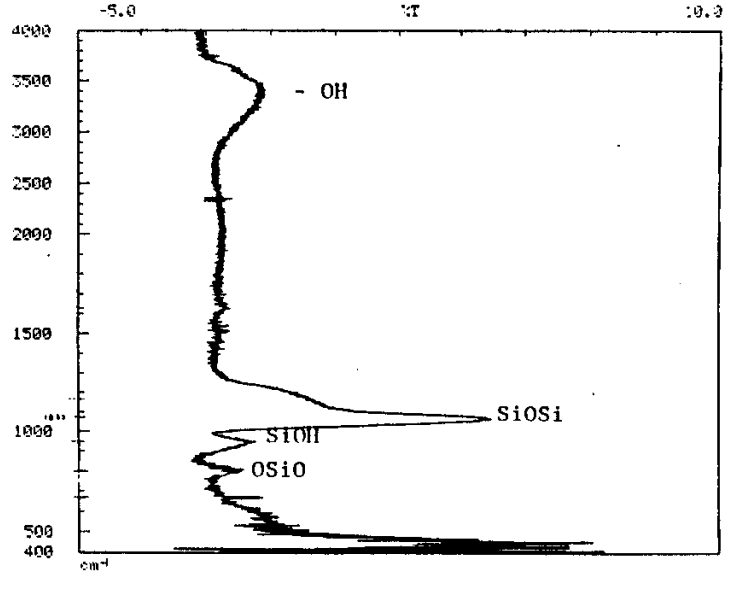


Figura 5.12: Espectro IR para amostra 3 - cura: placa quente (90°C/90s + 160°C/90s + 260°C/90s) e plasma de $^{\bullet}O_2$ a 400°C/30min.

óxido, se compararmos com o espectro do óxido térmico (Fig. 5.9). Não foram medidos picos de compostos de Carbono, como os reportados por Gualandris *et al.* Portanto, a cura que estamos fazendo em nossos filmes usados na difusão de Sn (placa quente + forno convencional, como a amostra 2) parece estar produzindo bons filmes de SiO_2 dopados, e aparentemente livres de Carbono.

Análise por Rutherford Back-Scattering:

Para analisar por mais uma técnica a existência ou não de resíduos de Carbono em nossos filmes capazes de contaminar as difusões, optamos por fazer uma análise por medidas RBS (Rutherford Back-Scattering). Nestas medidas um feixe de He^+ (2MeV) incide na amostra, chocando-se com os átomos da rede. É medida a energia com que estes átomos são espalhados e com isso (relação de momentum) sabe-se a massa dos átomos. Estas medidas foram feitas no Instituto de Física da USP.

Foram realizadas medidas em duas amostras:

1. Amostra #4 - Filme SOG dopado com Gálio e Estanho sobre GaAs semi-isolante.
2. Amostra #5 - Filme SOG dopado com Estanho sobre Silício.

Não foram feitas difusões pois o objetivo era analisar o filme SOG.

As Fig. 5.13 e Fig. 5.14 mostram os resultados para as amostras 4 e 5 respectivamente.

AMOSTRA 4: Foram observados os sinais de Si, O, Ga e As, como é mostrado na Fig. 5.13a A intensidade medida para o Silício foi de 21788 "counts" e para o Oxigênio foi de 5850 "counts". A Fig. 5.13b mostra o sinal obtido para o Estanho, bem menor que para os outros elementos. A intensidade foi de 1024 counts.

AMOSTRA 5: Na Fig. 5.14a, vemos apenas sinais de Si e O, já que o substrato usado foi de Si. A intensidade do Oxigênio foi de 13988 "counts". Na Fig. 5.14b, observou-se o fraco sinal de Sn (1157 "counts").

Novamente nenhum sinal de Carbono foi detectado, ou seja, se ele existe ainda no filme, está em pequena quantidade. Portanto é pouco provável que ele esteja contaminando as nossas difusões, já que as concentrações obtidas estão muito altas.

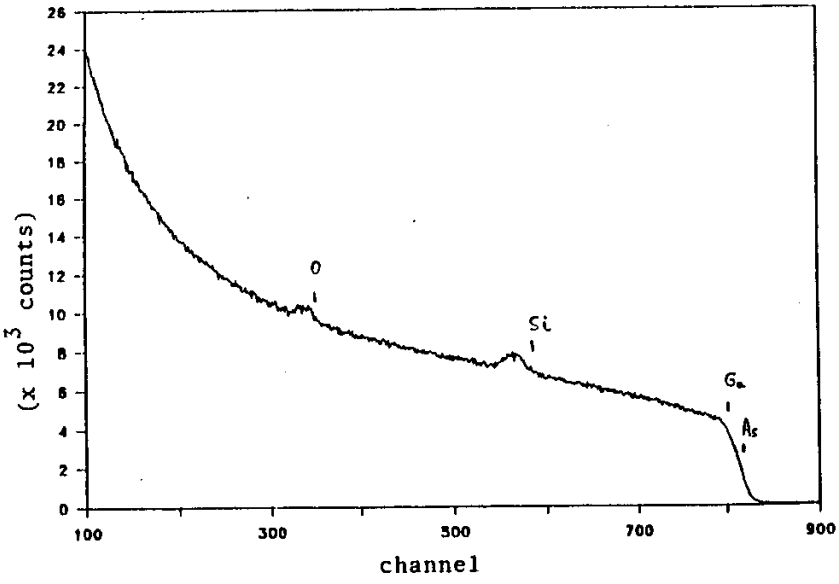
Medidas SIMS:

Para que pudéssemos saber o que realmente está difundindo no GaAs e doando lacunas ao semicondutor, teríamos que realizar medidas SIMS e ver qual elemento está presente nas camadas difundidas. Essas medidas foram feitas no IMEC na Bélgica. A Fig. 5.15 mostra os resultados obtidos. Pelas medidas podemos ver que a fonte SOG da Filmtronics estava contaminada com Zinco. Como o Zinco é um dopante tipo p com um coeficiente de difusão no GaAs bem elevado, estávamos obtendo camadas tipo p altamente dopadas.

5.3 Difusão a partir de SOG preparado na UNICAMP

Detectado o problema, ou seja, as camadas difundidas eram tipo p porque a fonte SOG estava contaminada com Zinco, partimos em busca da solução. A melhor forma de se evitar os contaminantes era nós mesmos fabricarmos a fonte de difusão da forma mais cuidadosa possível. Outra

a)



b)

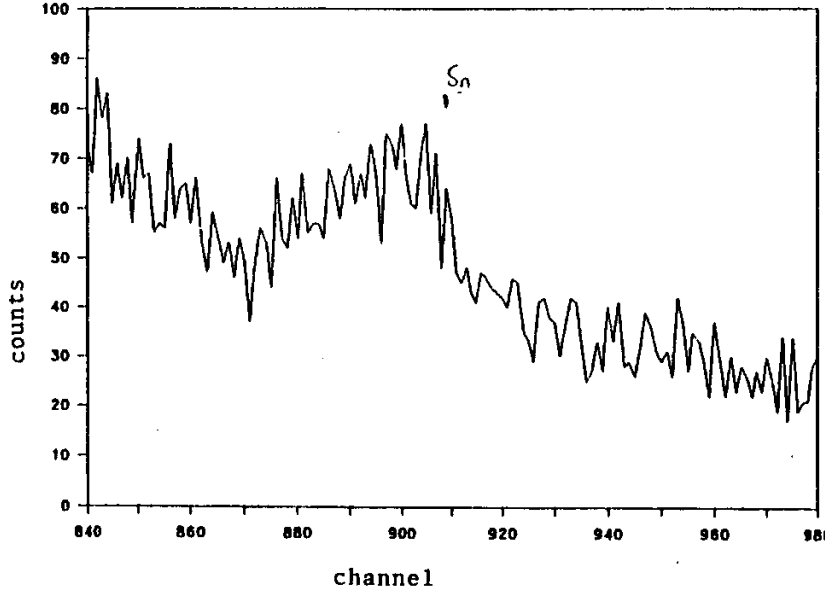
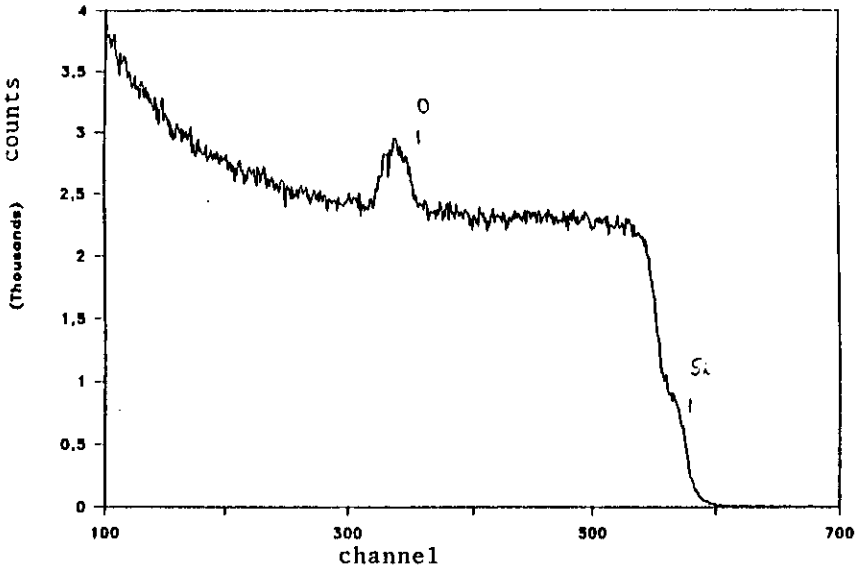


Figura 5.13: Espectro RBS para amostra 4 - Filme SOG dopado com Gálio e Estanho sobre GaAs semi-isolante.

a)



b)

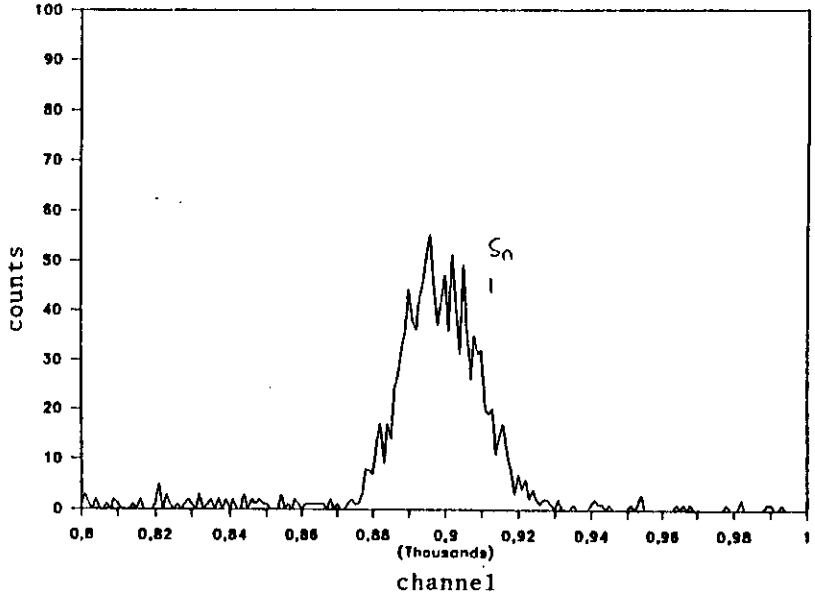


Figura 5.14: Espectro RBS para amostra 5 - Filme SOG dopado com Estanho sobre Silício.

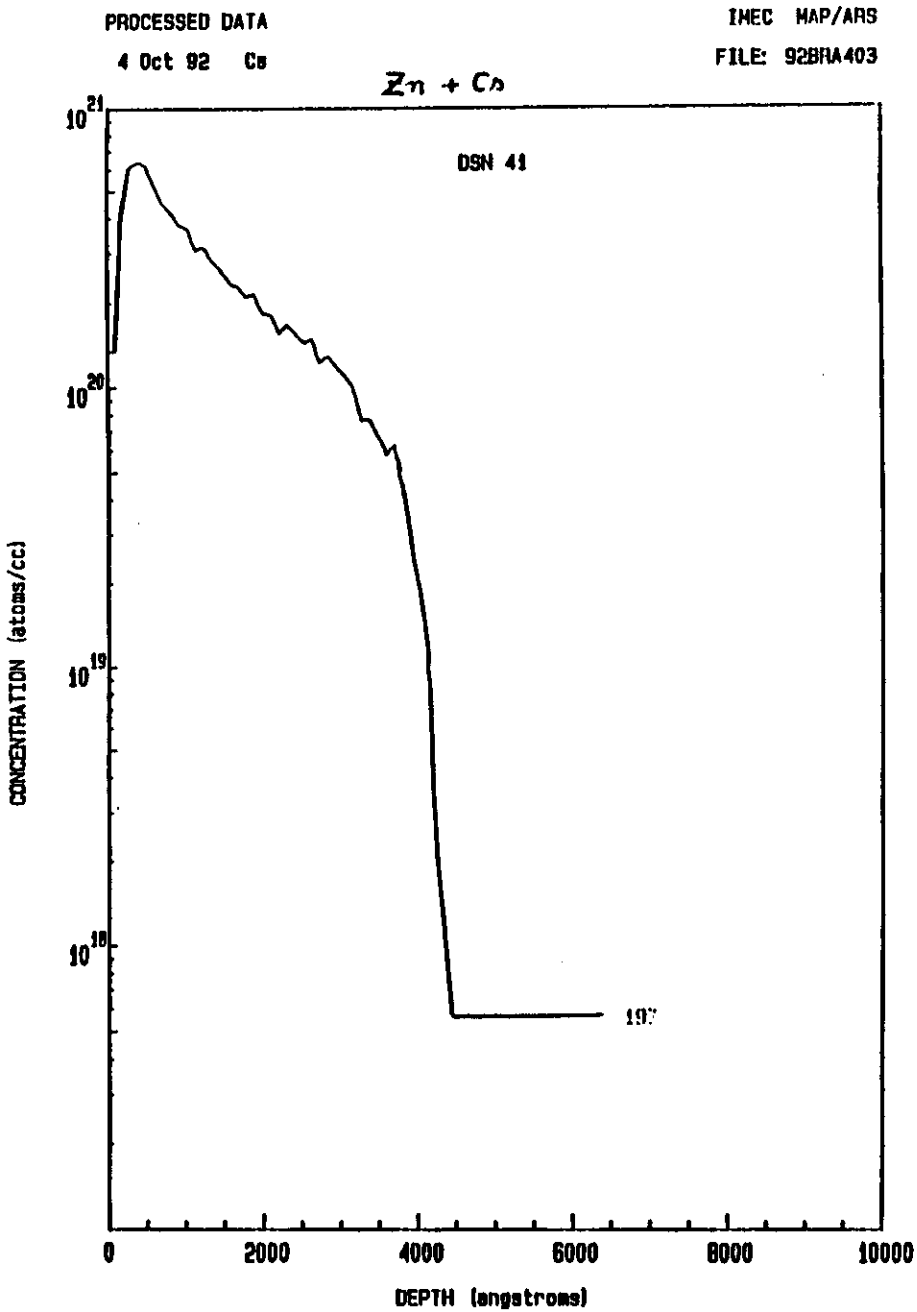


Figura 5.15: Medidas SIMS - Concentração atômica x Profundidade - Difusão: 870°C/60s, SOG dopado com 3% de Sn.

vantagem deste procedimento é quanto a flexibilidade na dopagem da fonte: podemos variar sua concentração ou produzir filmes de SiO_2 sem dopagem ou até mesmo utilizar outros dopantes.

Para aprender como se produz um filme fino SOG, o Prof. Jacobus W. Swart passou um mês (janeiro de 1993) na Universidade de Cornell, NY/EUA, trabalhando com o Prof. Y. Shacham, um especialista no assunto. Ele aprendeu a fazer o sol SOG com ou sem dopagem. Esta técnica foi aplicada em nossa tese e assim conseguimos obter fontes SOG livres de contaminates. Os passos de nossas experiências seguem abaixo.

5.3.1 Preparação do filme/fonte SOG

Como já vimos no capítulo 4, para realizarmos o processo sol-gel, é necessário um precursor, água (para a reação de hidrólise), uma base ou um ácido (catalizador) e um solvente. Em nosso caso o precursor utilizado foi o TEOS, já que o filme seria SiO_2. A quantidade de água utilizada seria tal que as reações de hidrólise ocorressem preferencialmente durante a cura, permitindo assim que a solução pudesse ser armazenada e utilizada várias vezes. Como catalizador utilizamos o ácido clorídrico (HCl) e como solvente, etanol deshidratado. As proporções são listadas abaixo:

1. 8,6ml de TEOS - $(C_2H_5O)_4Si$
2. 4,3ml de Etanol

   Estes produtos devem ser misturados antes de se acrescentar o resto da solução.
3. 4,3ml de Etanol
4. 2,8ml de H_2O
5. $\sim 80\mu$l de HCl

   Estes produtos (etanol, H_2O, e HCl) também devem ser misturados antes de se acrescentar a primeira solução (TEOS e Etanol).

Mistura-se, então, as duas partes da solução por 30 minutos utilizando-se um agitador magnético. Logo após acrescenta-se o dopante. No caso do estanho, acrescentamos $Sn(OC_3H_7^i)_4$ na proporção desejada. Esta proporção foi calculada em base de fração molar: calculamos quantos moles de TEOS existe em 8,6ml (volume utilizado para a preparação do SOG) e o resultado foi 0,03862 mol. Para obtermos uma fonte dopada com 10% de Sn por exemplo, deveríamos acrescentar 0,003862 mol de $Sn(OC_3H_7^i)_4$. Calculamos, então, qual o volume de $Sn(OC_3H_7^i)_4$ correspondente a 0,003862 mol e o valor encontrado foi 13,7ml. Também é necessária uma diluição do SOG final para que tenhamos duas partes de etanol para uma do sol SOG. O volume da solução SOG, sem o dopante é de 20ml. Por tanto devemos acrescentar 40ml de etanol para a diluição. Como grande parte (quase 100%) do $Sn(OC_3H_7^i)_4$ é álcool, deve-se calcular o volume do etanol descontando o valor do volume do dopante. Por exemplo: em nosso caso fabricamos duas fontes SOG: uma 5% de Sn e outra com 10%. No caso do SOG dopado com 5% de Sn, acrescentamos 6,85ml de $Sn(OC_3H_7^i)_4$ e portanto o volume do etanol necessário foi de 33,15ml. Para 10% de Sn, acrescentamos 13,7ml de $Sn(OC_3H_7^i)_4$ e 26,3ml de etanol. Por fim, misturamos a solução SOG dopada e diluída por alguns minutos. Fabricamos também uma fonte de difusão adicionando 4% de Ga no SOG com 5% de Sn. O Gálio foi acrescentado no sol em forma de sal $(Ga(NO_3)_3.XH_2O)$. Realizamos o cálculo para saber quanto deveríamos acrescentar de sal na fonte para que tivéssemos 4% de Ga na fonte (também em porcentagem molar) e o resultado foi 0,562g.

Antes destes procedimentos, é necessário ter dois cuidados essenciais. O primeiro é quanto a limpeza da vidraria química utilizada para a preparação da solução SOG: pipetas, erlen-meyers, pipeta de pasteur, etc. Esta limpeza evitará a contaminação do filme SOG. O procedimento adotado foi de realizá-la no mesmo dia de fabricação da solução.

Os passos foram os seguintes:

1. Banho em $H_2O + H_2O_2 + NH_4OH$ (7:2:1) durante 10 minutos a 80°C.
2. Banho em $H_2O + H_2O_2 + HCl$ (8:1:1) durante 10 minutos a 80°C.
3. Enxague em H_2O DI(abundantemente).

O outro cuidado é quanto o ambiente de preparação e armazenamento da solução SOG. É necessário um ambiente seco (abaixo de 40% de umidade) para evitar a condensação de água do ar na solução, desbalanciando a proporção TEOS:H_2O. Se a umidade for alta, provocando um aumento na quantidade de água na solução, aceleraremos as reações e provocaremos um envelhecimento precoce da solução. Quando isso ocorre, a solução SOG (que é incolor e sem precipitados) começa a ficar branca, por causa da precipitação de partículas de SiO_2. Outro cuidado é com a temperatura do ambiente que deve estar entre 15-22°C.

Tomando estas precauções, obtivemos uma solução que pode ser armazenada por seis meses em média.

Partimos então para o espalhamento da fonte no substrato. O substrato foi o mesmo utilizado nas primeiras experiências (SOG da Filmtronics). Logo após a limpeza era feito o espalhamento da fonte SOG também em ambiente seco para evitar vapor d'água no filme e para aumentar a aderência do mesmo no substrato. Para realizar o espalhamento, utilizamos o rotador ("spinner"). A solução era aplicada sobre a superfície do substrato através de uma seringa com filtro de 0,2μm. Para uma lâmina de 2", 12 gotas de SOG já era suficiente para cobrir toda a superfície.

A cura do filme é feita logo em seguida, e segue os mesmos passos citados anteriormente para a difusão utilizando o sol SOG da Filmtronics.

Fizemos um estudo da espessura do filme x velocidade do rotador. As medidas de espessura foram feitas através de medidas de degrau no filme curado (estes degraus foram feitos através de fotogravação). Utilizamos o medidor Alpha-Step para realizar estas medidas. Os valores obtidos estão na tabela I.

Tabela I - Variação da espessura do filme SOG com a velocidade do rotador.

Velocidade do Rotador (rpm)	Espessura (Å)
2000	1800
3000	1300
4000	1100

Escolhemos a velocidade de 3000rpm como padrão, pois a espessura de 1300Å é bastante adequada para o aquecimento em forno RTP.

Fizemos também outras medidas para atestar a qualidade do filme. Realizamos uma medida de Espectroscopia Infra-vermelha para saber a composição do filme curado. O espectro é mostrado na Fig. 5.16.

Os picos encontrados (SiOSi, OSiO) mostraram que o filme é realmente SiO_2, como visto anteriormente com a fonte SOG da Filmtronics. Também realizamos medida de índice de refração

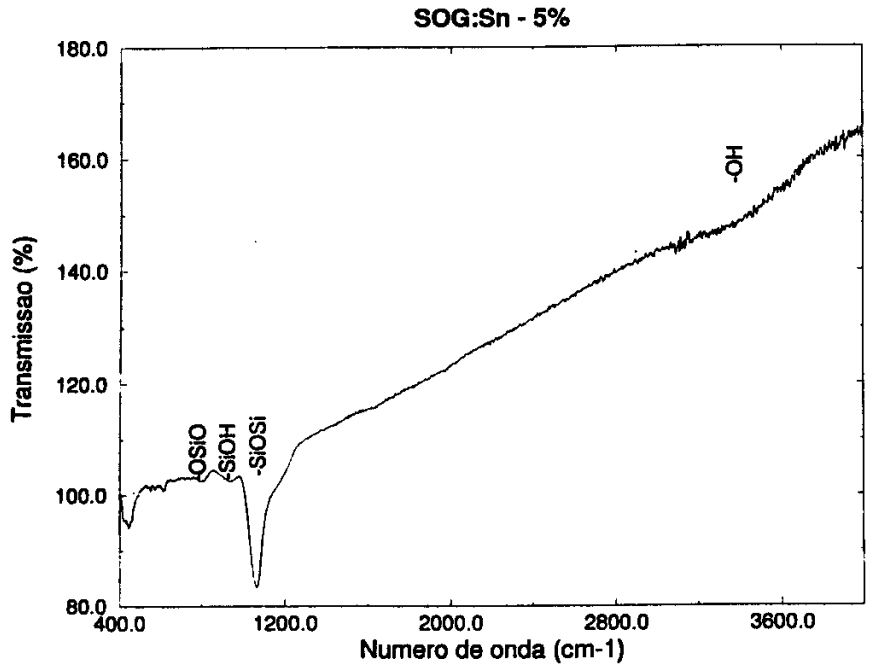


Figura 5.16: Espectro de transmissão Infra-vermelha - Filme SOG com 5% de Sn.

através de Elipsômetro do CPqD/TELEBRAS e os resultados foram em média n=1,49, o que comprova que o filme tem boa qualidade (o valor nominal de "bulk" do SiO_2 é de 1,46).

Comprovada a qualidade de nossos filmes/fontes, passamos a etapa de difusão propriamente dita.

5.3.2 Difusão em forno RTP

A difusão, como já foi citado anteriormente, foi feita em um forno de aquecimento rápido (RTA). Porém tivemos problemas com o forno de nosso laboratório e todas as difusões a partir deste momento, tiveram que ser feitas no LSI/EPUSP. O forno utilizado foi o forno comercial AG Heatpulse 410 que também tem como sistema de aquecimento lâmpadas de halogênio. A diferença maior é que este forno tem forma retangular (são dois bancos de lâmpadas e a amostra fica entre elas). Ele também tem algumas vantagens, como por exemplo, controle da rampa de temperatura. Utilizamos como medidor de temperatura um termopar encostado na lâmina de Silício que serve de suporte para as amostras. Com isso, temos uma medida mais precisa da temperatura de nossas amostras durante o processo de difusão. A atmosfera utilizada foi de N_2, como nas primeiras difusões e a taxa de aquecimento do forno foi fixada em 50°C/s.

As lâminas de 2" de GaAs com o filme SOG dopado foram clivadas em cacos de $1x1cm^2$. Este tamanho foi escolhido para que dispuséssemos de amostra suficiente para realizar nossas caracterizações.

As difusões foram feitas nas seguintes condições:

- 850°C - 60 e 90s
- 900°C - 60 e 90s

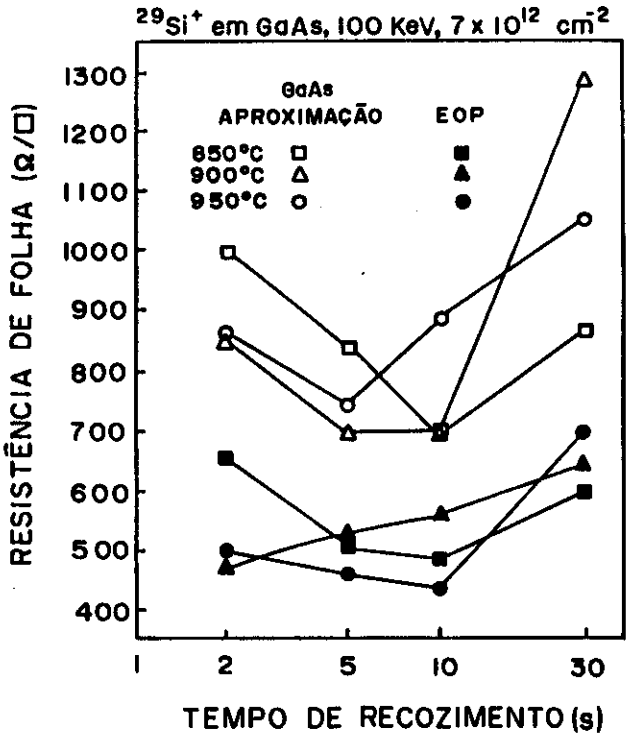


Figura 5.17: Resistência de Folha x Tempo de recozimento para amostras de GaAs implantadas com Si - os recozimentos foram feitos usando os métodos EOP e Aproximação[44].

- 950°C - 60 e 90s
- 1000°C - 40 e 60s

Utilizando estas temperaturas e estes tempos variamos os seguintes parâmetros: concentração do Sn na fonte (5 e 10%) e uso ou não de sobre-pressão vapor de Arsênio durante o recozimento. Variamos a concentração de Sn para estudar a variação da concentração de portadores com o aumento de Sn na fonte. Fizemos difusões sem sobre-pressão aquecendo a amostra sozinha no forno e com sobre-pressão usando o método de Aproximação[43]. Neste método um caco de GaAs é colocado em cima da amostra de forma que o filme/fonte fique entre dois substratos de GaAs. Desta forma o Arsênio, que evaporar do caco que está em cima, cria uma sobre-pressão de vapor no filme, impedindo a saída de Arsênio da amostra que está sendo difundida.

Realizamos também difusões a 850, 900, 950 e 1000°C durante 60s utilizando os seguintes parâmetros: fonte SOG dopada com 5% de Sn + 4% de Ga e uso de método EOP (Enhanced Overpressure Proximity). Este método foi criado por C.A. Armiento e F.C. Prince em 1986[44]. Basicamente, utiliza uma lâmina de GaAs coberta com uma camada de Sn de 1μm para fazer a sobre-pressão de vapor de Arsênio. A pressão parcial de vapor de As_2 em equilíbrio com uma solução rica em Sn é maior que a pressão parcial de vapor de As_2 em equilíbrio somente com o GaAs. Por isso, este método é mais eficaz que o método de Aproximação (que utiliza somente a lâmina de GaAs) como mostra a Fig. 5.17. A Fig. 5.18 mostra o porta-amostra que utilizamos no método EOP.

A lâmina de GaAs coberta com Sn fica a 2,5mm de distância da amostra e é neste espaço que temos a formação da sobre-pressão de vapor de As.

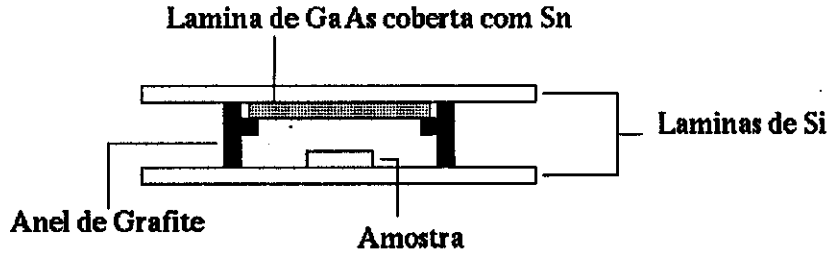


Figura 5.18: Esquema do porta-amostra utilizado no método EOP.

5.3.3 Caracterização das amostras difundidas

Passemos agora a análise das difusões realizadas. A primeira análise que fizemos foi a da durabilidade do filme durante o recozimento. Esta caracterização foi feita através de um microscópio óptico. O primeiro fato detectado foi de que os filmes com 10% de Estanho e com 5% de Sn + 4% de Ga sofreram maior degradação que os de 5% de Sn. Isso se deve a partículas existentes nos filmes (possivelmente precipitados de Sn e Ga) por causa da alta concentração. Elas aceleraram a formação de micro-rachaduras, degradando o filme durante o recozimento. Outra observação é de que os filmes aguentaram bem até 900°C. A partir daí (950 e 1000°C), iniciou-se a formação de micro-rachaduras nos filmes. A seguência de fotos a seguir mostra bem a durabilidade dos fimes SOG com a temperatura. Vemos pela Fig. 5.19 que o filme aguentou bem o recozimento a 900°C, porém a 950°C (Fig. 5.20) formam-se rachaduras em forma de pequenos retângulos por onde se perde Arsênio. Pela Fig. 5.21 podemos notar as partículas (pontos) que se formam no filme com 10% de Sn e que aceleram a degradação. Na Fig. 5.22 (SOG dopado com Sn e Ga), pode-se notar tanto os pontos (partículas) quanto pequenos retângulos (micro-rachaduras) causados pelo recozimento a 950°C.

Feita esta análise, retiramos os filmes com HF e passamos a caracterização elétrica das camadas difundidas. A primeira etapa foi a realização de medidas de Efeito Hall. Seguindo o procedimento descrito anteriormente, realizamos as medidas em todas as amostras difundidas. Os resultados são mostrados nas tabelas II e III. Desta vez, obtivemos camadas tipo n, o que é esperado para a difusão de Estanho em GaAs. Podemos notar observando as duas tabelas, que obtivemos camadas com alta concentração de folha de elétrons, baixa resistência de folha e uma boa mobilidade (com média acima de $1000 cm^2/V.s$).

Porém dois fenômenos aparecem claramente quando comparamos os resultados:

1. A concentração de folha de elétrons é maior para o filme de 10% de Estanho.

2. Também obtivemos maiores concentrações para recozimentos realizados sem sobre-pressão de vapor de Arsênio.

O primeiro fenômeno já era esperado: mais Estanho na fonte, maior a concentração de elétrons. Esta diferença na concentração só não é maior por dois fatores: um é a solubilidade do Sn no GaAs (já estamos próximos do seu limite[12]) e o outro é devido à degradação da superfície do substrato quando utilizamos o filme com 10% de Sn, originada pela deterioração do filme de SOG, como citado anteriormente.

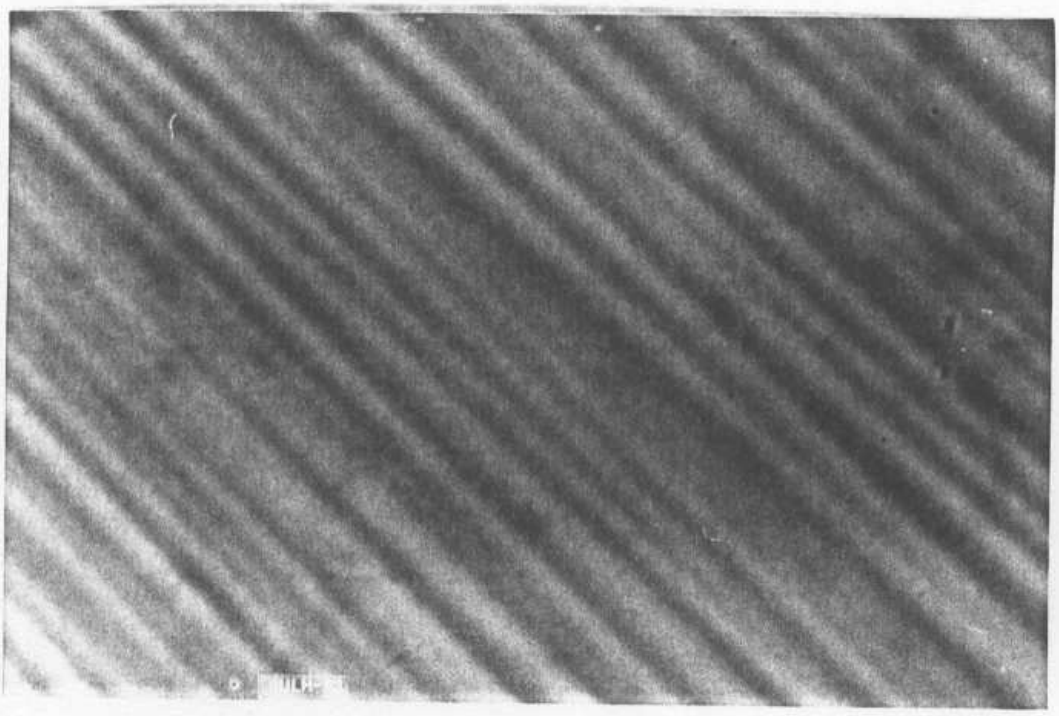


Figura 5.19: Filme SOG com 5% de Sn recozido a 900°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x.

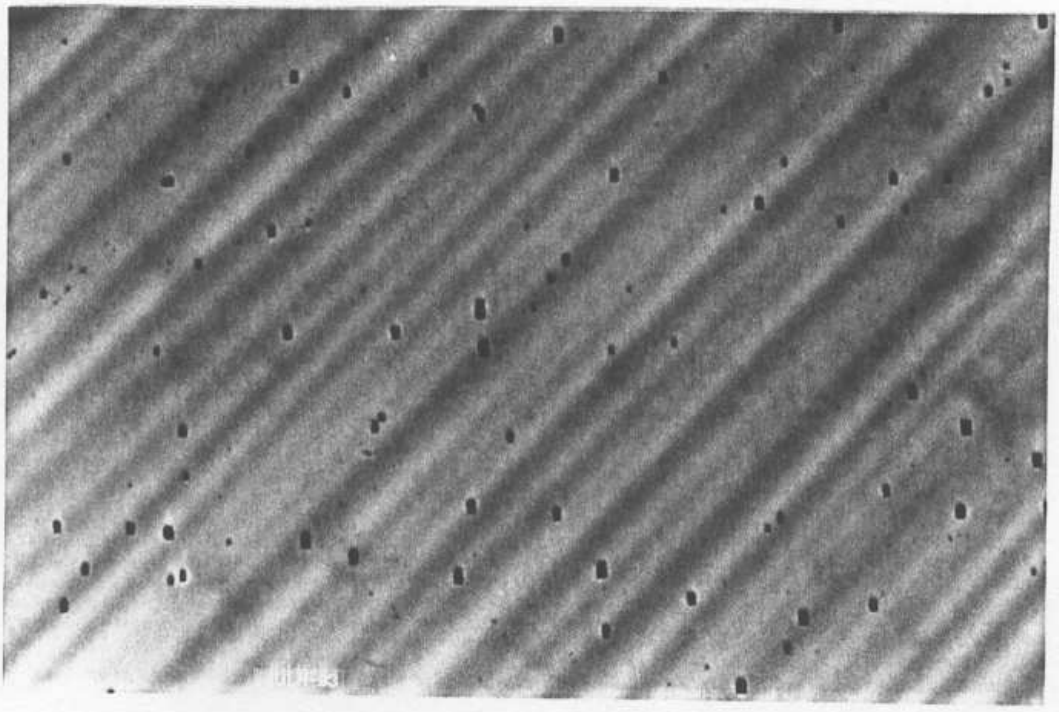


Figura 5.20: Filme SOG com 5% de Sn recozido a 950°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x.

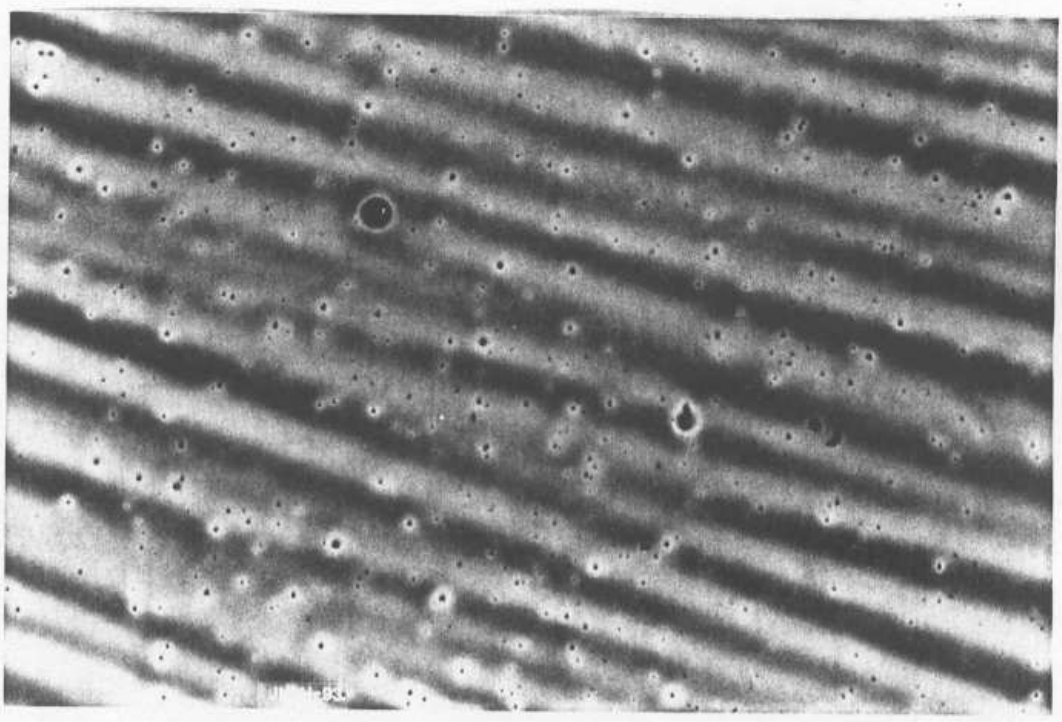


Figura 5.21: Filme SOG com 10% de Sn recozido a 900°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x.

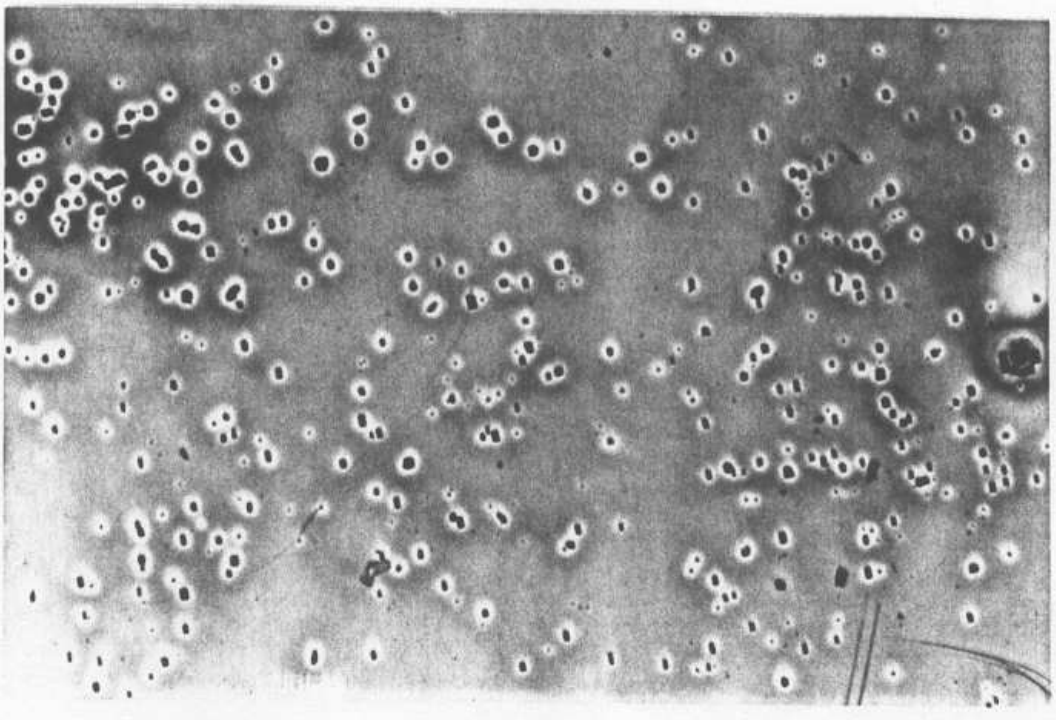


Figura 5.22: Filme SOG com 5% de Sn + 4% de Ga recozido a 950°C/60s sem sobre-pressão de vapor de Arsênio - aumento de 62,5x.

Tabela II - Difusão a partir de SOG com 5% de Sn, em diferentes condições: com ou sem sobre-pressão de Arsênio, temperatura e tempo

Amostra	C ou S As	T (°C)	t (s)	N ($10^{13}cm^{-2}$)	R_s ($\Omega/\square$)	μ ($cm^2/V.s$)
Sn1	S	850	60	2,98	205	1020
Sn2	C	850	60	1,70	294	1250
Sn3	S	850	90	3,21	155	1260
Sn4	C	850	90	2,01	244	1270
Sn5	S	900	60	4,90	110	1160
Sn6	C	900	60	2,93	169	1260
Sn7	S	900	90	6,87	81	1120
Sn8	C	900	90	5,34	110	1070
Sn9	S	950	60	8,62	64	1130
Sn10	C	950	60	8,17	78	978
Sn11	S	950	90	11,9	49	1080
Sn12	C	950	90	9,12	61	1120
Sn13	S	1000	40	13,3	62	755
Sn14	C	1000	40	8,17	72	1060
Sn15	S	1000	60	12,6	44	1120
Sn16	C	1000	60	12,0	46	1140

Tabela III - Difusão a partir de SOG com 10% de Sn, em diferentes condições: com ou sem sobre-pressão de Arsênio, temperatura e tempo

Amostra	C ou S As	T (°C)	t (s)	N ($10^{13}cm^{-2}$)	R_s ($\Omega/\square$)	μ ($cm^2/V.s$)
Sn17	S	850	60	3,72	159	1060
Sn18	C	850	60	2.93	206	1030
Sn19	S	850	90	3,75	140	1190
Sn20	C	850	90	4,10	153	996
Sn21	S	900	60	6,07	96	1080
Sn22	C	900	60	5,43	111	1030
Sn23	S	900	90	8,56	70	1050
Sn24	C	900	90	8,33	87	860
Sn25	S	950	60	11,9	53	988
Sn26	C	950	60	10,2	59	1040
Sn27	S	950	90	15,5	41	982
Sn28	C	950	90	13,0	44	1100
Sn29	S	1000	40	14,5	50	867
Sn30	C	1000	40	13,8	52	869
Sn31	S	1000	60	16,9	36	1030
Sn32	C	1000	60	17,9	38	928

Onde: C ou S As = com ou sem sobre-pressão de vapor de Arsênio, T = temperatura, t = tempo, N = concentração folha de elétrons, R_s = resistência de folha, μ = mobilidade.

O segundo fenômeno não era esperado. Na grande maioria das difusões, obtivemos maiores concentrações para recozimentos sem sobre-pressão de Arsênio. Para filme SOG com 5% de Sn, a diferença de concentração vai diminuindo com a temperatura. Acima de 950°C (5% de Sn)

e no caso de 10% de Sn na fonte, o fenômeno não é tão sistemático, porque a degradação por perda de Arsênio (via micro-rachaduras) é maior, logo o fenômeno não aparece tão claramente.

Nossa hipótese inicial era a seguinte: sabemos pela literatura[45, 47] que o Gálio tem facilidade em se difundir pelo filme de SiO_2 . Sabemos também que o átomo de Sn quando se difunde no GaAs ocupa a posição do Ga na rede cristalina, doando um elétron. Quanto maior a concentração de vacâncias de Ga, maior o número de sítios que o Sn poderá ocupar. Quando o Ga sai da rede e se difunde pelo filme de SiO_2 , aumentamos a concentração destes defeitos pontuais (V_{Ga}) no GaAs alterando o mecanismo de difusão de Sn. Aumentamos a solubilidade do Estanho no GaAs, e assim aumentamos a concentração de elétrons na rede.

Portanto, de alguma forma, o método de Aproximação deveria estar influindo na difusão de Gálio no filme de SiO_2 (reduzindo a concentração de vacâncias de Ga).

Para comprovar esta hípotese, realizamos novas difusões a 850, 900, 950 e 1000°C em um tempo fixo de 60s utilizando:

Fonte SOG dopada com 5% de Sn + 4% de Ga: O objetivo de se usar esta fonte foi tentar diminuir o gradiente de concentração de Ga entre o filme e o GaAs, diminuindo sua difusão e reduzindo assim a concentração de vacâncias de Ga no substrato.

Uso de método EOP (Enhanced Overpressure Proximity): O método EOP, como já descrevemos anteriormente, produz uma sobre-pressão de vapor de As maior que o método de Aproximação. Por isso, poderíamos estudar se a sobre-pressão de As realmente estava influenciando na difusão de Sn.

Os resultados das novas medidas de Efeito Hall das amostras recozidas durante 60s estão nas tabelas IV, V e VI. Nestas tabelas foram acrescidos os resultados das difusões sem sobre-pressão de vapor de Arsênio e com método de Aproximação.

Tabela IV - Concentração de folha de elétrons ($10^{13}cm^{-2}$) de amostras recozidas sob variadas condições por tempo fixo de 60s

Dopagem do SOG	Ambiente	850°C	900°C	950°C	1000°C
5% de Sn	Sem sobre-pressão de As	2,98	4,90	8,62	12,6
5% de Sn	Método Aproximação	1,70	2,93	8,17	12,0
5% de Sn	Método EOP	0,95	1,40	3,79	5,32
5% de Sn + 4% de Ga	Sem sobre-pressão de As	2,70	4,24	6,76	10,8

Tabela V - Resistência de Folha ($\Omega/\square$) de amostras recozidas sob variadas condições por tempo fixo de 60s

Dopagem do SOG	Ambiente	850°C	900°C	950°C	1000°C
5% de Sn	Sem sobre-pressão de As	205	110	64	44
5% de Sn	Método Aproximação	294	169	78	46
5% de Sn	Método EOP	713	356	125	85
5% de Sn + 4% de Ga	Sem sobre-pressão de As	265	136	127	54

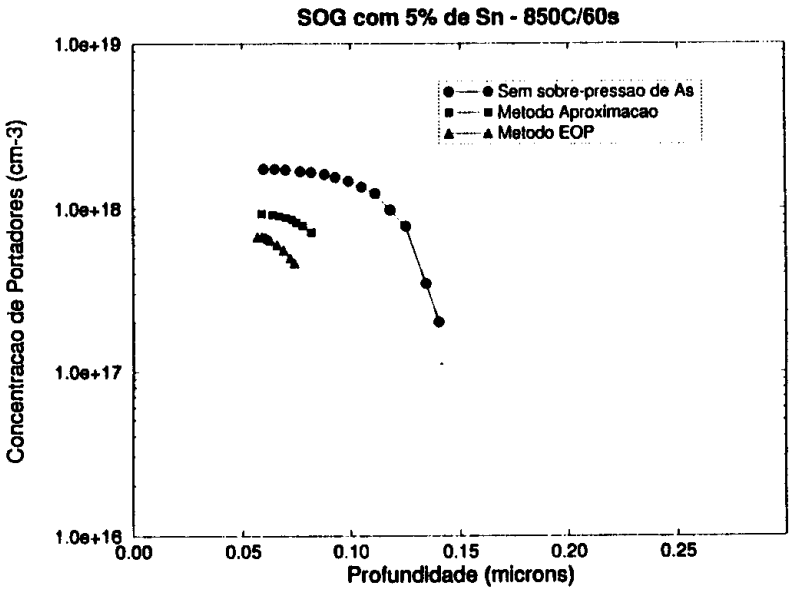


Figura 5.23: Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 850°C/60s.

Tabela VI - Mobilidade ($cm^2/V.s$) de amostras recozidas sob variadas condições por tempo fixo de 60s

Dopagem do SOG	Ambiente	850°C	900°C	950°C	1000°C
5% de Sn	Sem sobre-pressão de As	1020	1160	1130	1120
5% de Sn	Método Aproximação	1250	1260	978	1140
5% de Sn	Método EOP	926	1260	1320	1380
5% de Sn + 4% de Ga	Sem sobre-pressão de As	875	1090	730	1080

Pelas três tabelas fica claro que com o aumento da sobre-pressão de vapor de Arsênio, temos uma diminuição da difusão de Estanho. Com o método EOP, a concentração de folha de elétrons cai drasticamente até para temperaturas mais altas. A resistência de folha (que é um bom parâmetro de análise pois depende tanto da concentração de portadores quanto da mobilidade) também mostra bem isso. Para o filme dopado com Gálio, também tivemos uma diminuição da concentração, embora bem menos significativa, mostrando que a difusão de Gálio pelo filme diminuiu. A mobilidade para este último caso foi menor por causa da deterioração do filme durante o recozimento e consequente degradação da superfície do GaAs.

Para avaliar melhor o fenômeno, mostraremos a seguir os resultados das medidas de C-V Eletroquímico (Polaron). Realizamos medidas do perfil de dopagem em todas as amostras difundidas. Todas as camadas foram do tipo n. As Fig. 5.23, Fig. 5.24, Fig. 5.25 e Fig. 5.26 mostram os perfís de dopagem para as difusões a 850, 900, 950 e 1000°C durante 60s, usando fonte SOG com 5% de Sn, utilizando ou não sobre-pressão de vapor de As conforme indicam as legendas.

Pelos perfís podemos notar alguns aspectos:

1. Obtivemos junções rasas e abruptas com concentração de superfície alta (1-3.$10^{18}cm^{-3}$).

2. O fenômeno da variação da difusão de Estanho com a sobre-pressão de As fica bem pronunciado para 850 e 900°C . Para 950 e 1000°C , o método de Aproximação perde um pouco sua influência. Já para o método EOP, o fenômeno é sistemático para todas as temperaturas.

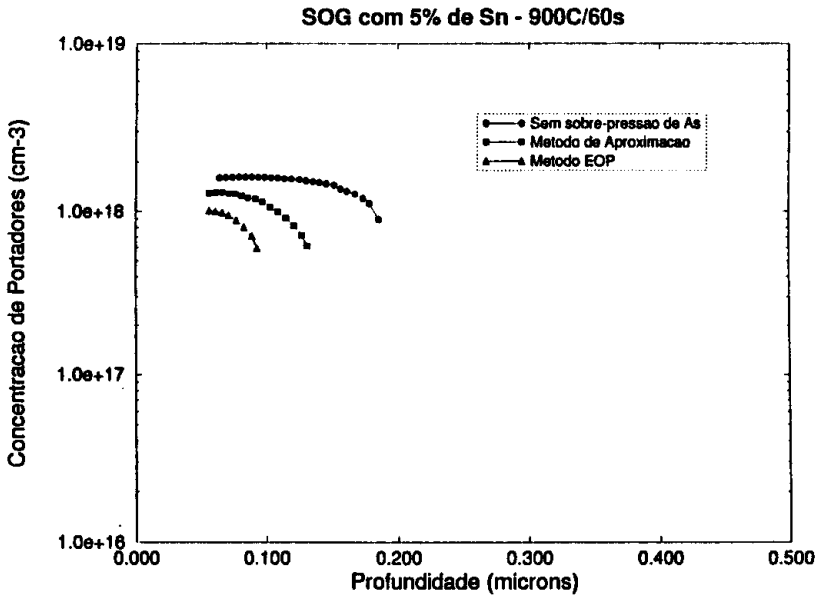


Figura 5.24: Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 900°C/60s.

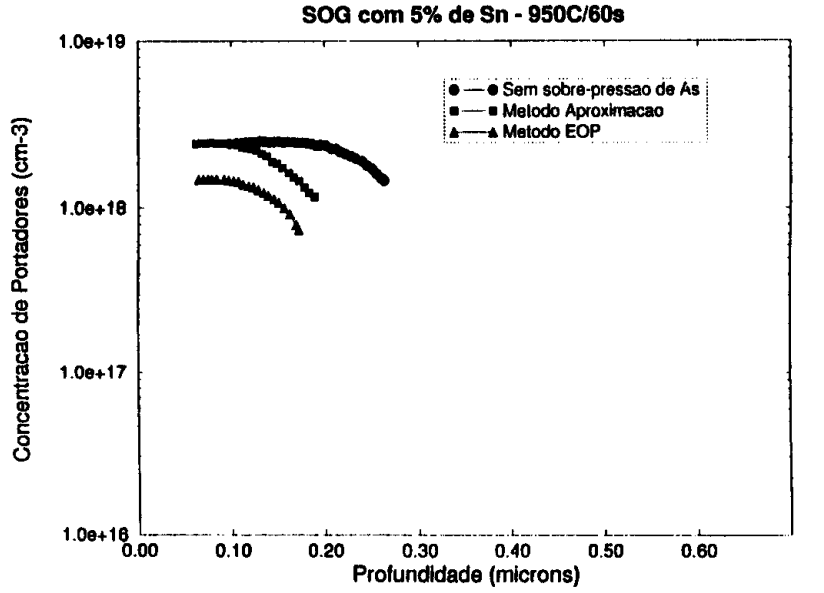


Figura 5.25: Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 950°C/60s.

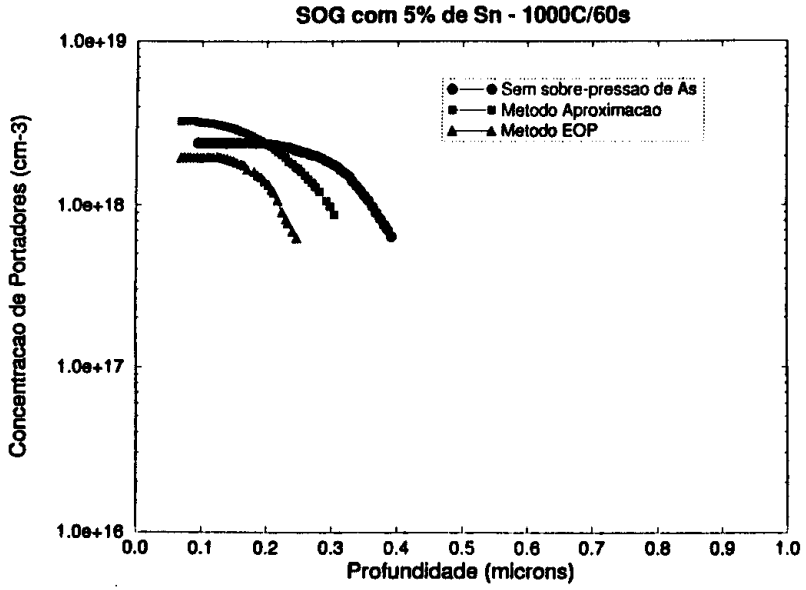


Figura 5.26: Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 1000°C/60s.

Por limitações da técnica de medida, só conseguimos medir o perfil de dopagem, em média, a partir de 0,05μm da superfície. Existem indícios que nesta região existe um pico de concentração de elétrons (provavelmente provocado por um excesso de vacâncias de Gálio), já que em algumas medidas nós conseguimos observar este fenômeno, como veremos adiante. Este pico pode ser útil para obter contatos ôhmicos em transistores MESFET que necessitam de uma região $n+$.

Para os perfís de dopagem das amostras que utilizaram filmes dopados também com Gálio como fonte de difusão, detectamos o pico de concentração próximo à superfície, embora a camada difundida seja mais rasa. Para exemplificar, a Fig. 5.27 mostra os perfís de dopagem de duas amostras com ou sem Ga na fonte difundidas a 1000°C/60s.

Para a variação de concentração de Sn na fonte SOG (5 e 10%), mostramos os resultados para 900°C/60s na Fig. 5.28. Os perfís mostram o aumento da concentração de portadores com o aumento da concentração de Estanho na fonte, como já havíamos detectado com o Efeito Hall. Também observamos, para amostra com SOG dopado com 10% de Sn, o pico de concentração de elétrons.

Realizamos também difusões a 900°C/60s variando a taxa de aquecimento do forno RTP (25, 50 e 100°C/s). Porém não houve uma variação significativa no perfil de difusão como mostra a Fig. 5.29. Isto mostra que o stress térmico na interface SiO_2/GaAs (provocado pela diferença no coeficiente de dilatação dos dois materiais) não possue uma influência significativa no mecanismo de difusão. No entanto, não podemos generalizar esta conclusão para o caso de filmes SOG mais espessos.

Como as junções estavam muito abruptas, não conseguimos medir todo o perfil e saber exatamente a espessura da junção . Assim, a título de fazer uma análise quantitativa da profundidade das difusões, estimamos a profundidade para a concentração de $\sim 7.10^{17}\text{cm}^{-3}$, ou seja, no início da queda abrupta do perfil. Os valores são apresentados na tabela VII.

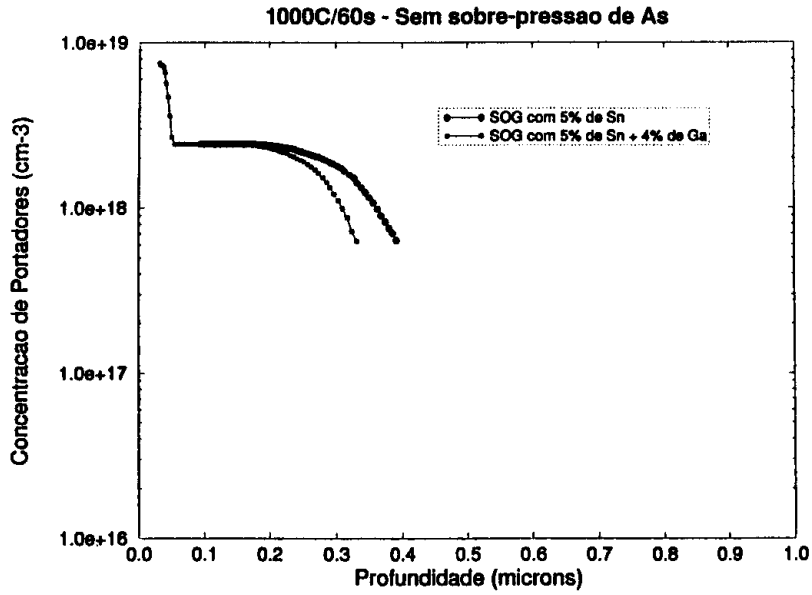


Figura 5.27: Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 1000°C/60s.

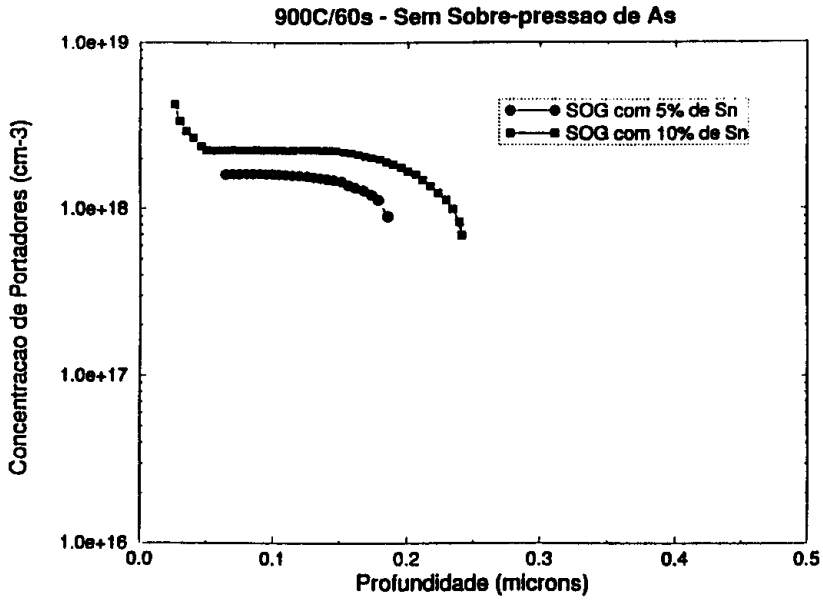


Figura 5.28: Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 900°C/60s.

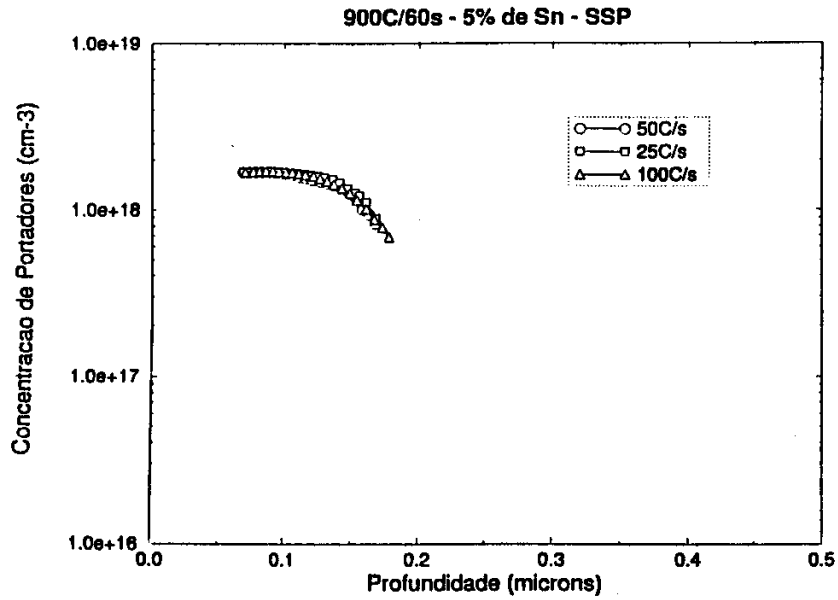


Figura 5.29: Medida de Polaron - Concentração de Portadores x Profundidade - 900°C/60s - taxa de aquecimento: 25, 50 e 100°C/s.

Tabela VII
Profundidade (em μm) das camadas difundidas para N $\cong 7.10^{17}cm^{-3}$

Condições	850°C		900°C		950°C		1000°C	
	60s	90s	60s	90s	60s	90s	40s	60s
10% Sn - SSP	0,150	0,173	0,241	0,250	0,295	0,355	0,312	0,352
5% Sn - SSP	0,125	0,175	0,195	0,247	0,295	0,331	0,298	0,385
5% Sn - Aprox.	0,082	0,098	0,127	0,172	0,210	0,255	0,307	0,310
5% Sn - EOP	0,050		0,090		0,175			0,238
5% Sn + 4% Ga - SSP			0,180		0,245			0,325

Onde: 10% Sn - SSP = Amostras difundidas utilizando fonte SOG dopada com 10% de Sn e sem sobre-pressão de vapor de Arsênio.
5% Sn - SSP = Amostras difundidas utilizando fonte SOG dopada com 5% de Sn e sem sobre-pressão de vapor de Arsênio.
5% Sn - Aprox. = Amostras difundidas utilizando fonte SOG dopada com 5% de Sn e com método de Aproximação.
5% Sn - EOP = Amostras difundidas utilizando fonte SOG dopada com 5% de Sn e com método EOP.
5% Sn + 4% Ga - SSP= Amostras difundidas utilizando fonte SOG dopada com 5% de Sn e 4% de Ga e sem sobre-pressão de vapor de Arsênio.

Como nos mostra a tabela, podemos obter camadas que variam $\sim$ de 0,05 a 0,4μm dependendo dos parâmetros utilizados na difusão. Os valores obtidos variam com as condições de processo em concordância com as variações encontradas nas tabelas IV e V, dos parâmetros medidos por Efeito Hall.

Foram feitas também medidas ópticas nas camadas difundidas: Espectroscopia Raman, Fotoluminescência e Fotorefletância.

A medida de Espectroscopia Raman mostra os fônons criados pela excitação de um laser. No caso do substrato de GaAs por nós utilizado, por causa de sua orientação na direção (100), apenas o fônon óptico longitudinal (LO) é permitido quando a luz incide na direção [100]. Se tivermos alguma distorção ou falta de cristalinidade na rede, a luz incidirá em outras direções e o fônon óptico transversal (TO) poderá também aparecer no espectro. Quanto maior a razão TO/LO, maior será a desordem da rede.

As medidas foram realizadas pelo Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW. Para realizar as medidas utilizamos um laser de Argônio (250mW de potência, 5145Å) que atinge uma profundidade média de 500Å dentro da amostra[1]. A medida final, na verdade, será a soma dos sinais medidos durante o percurso do laser dentro da amostra. Para medir a desordem em regiões mais profundas, após realizarmos uma primeira medida, fizemos uma corrosão química de 400Å em algumas amostras, de modo que o laser atinja regiões a 900Å no total. As medidas de Espectroscopia Raman (TO/LO) são mostradas na tabela VIII.

Tabela VIII - Medidas de Espectroscopia Raman - Razão TO/LO - medidas até 500 e 900Å de profundidade na amostra variando a temperatura e ambiente - tempo fixo de 60s.

Condições	850°C		900°C		950°C		1000°C	
	500Å	900Å	500Å	900Å	500Å	900Å	500Å	900Å
10% Sn - SSP	1,58	1,12					2,18	
5% Sn - SSP	1,43	0,90	1,65		1,64		1,78	1,64
5% Sn - Aprox.	0,74		1,23				2,49	
5% Sn - EOP	0,62				0,89		1,22	1,15
5% Sn + 4% Ga - SSP	0,69	0,71					1,53	1,53

Infelizmente, este tipo de caracterização não nos dá dados quantitativos, ou mostra que tipos de defeitos estamos analisando. Porém, se compararmos esta tabela com a tabela IV, veremos que a desordem na rede acompanha bem a concentração de elétrons: quanto maior a concentração maior o sinal de TO. Os raios covalentes do Ga, As e Sn são 1,26, 1,18 e 1,40Å, respectivamente[49]. Logo, quando o Estanho entra substitucionalmente no sítio do Gálio na rede cristalina, ele deve produzir grandes distorções como mostra a tabela. No caso de 1000°C, em todas as amostras o sinal de TO foi maior que o do LO e é justamente nesta temperatura onde temos as maiores concentrações de Estanho. No caso de 850°C, a cristalinidade melhora quando aumentamos a sobre-pressão de Arsênio (ou quando diminui a difusão de Sn). Quando caminhamos para dentro do cristal, vemos que o sinal de TO diminui a 850°C, porém a 1000°C, ele varia pouco. A Fig. 5.30 mostra os dois espectros da amostra difundida a 850°C/60s, SOG com 5% de Sn e sem sobre-pressão de Arsênio, a 500 e 900Å. A figura mostra os picos TO e LO e podemos perceber a diferença dos espectros quando variamos a profundidade.

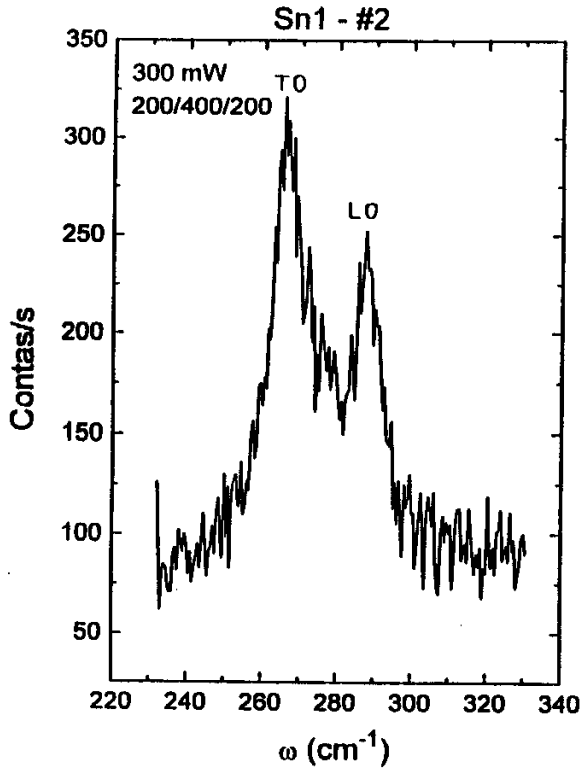
Concluímos que para temperaturas maiores estes defeitos caminham mais para dentro do cristal. Também temos este comportamento para a difusão de Sn, o que nos leva a crer que estes defeitos devem estar associados as distorções provocadas por Estanho substitucional ou talvez também intersticial.

Realizamos medidas de fotoluminescência a 2K. Estas medidas foram feitas no laboratório de fotoluminescência do IFGW/UNICAMP[2]. A Fig. 5.31 mostra os espectros feitos em substrato de GaAs sem difusão de Estanho, que servirá de referência para as amostras difundidas. Pela

[1] Medidas feitas por Evaldo Ribeiro/IFGW.

[2] Medidas feitas por Brás/IFGW.

a)



b)

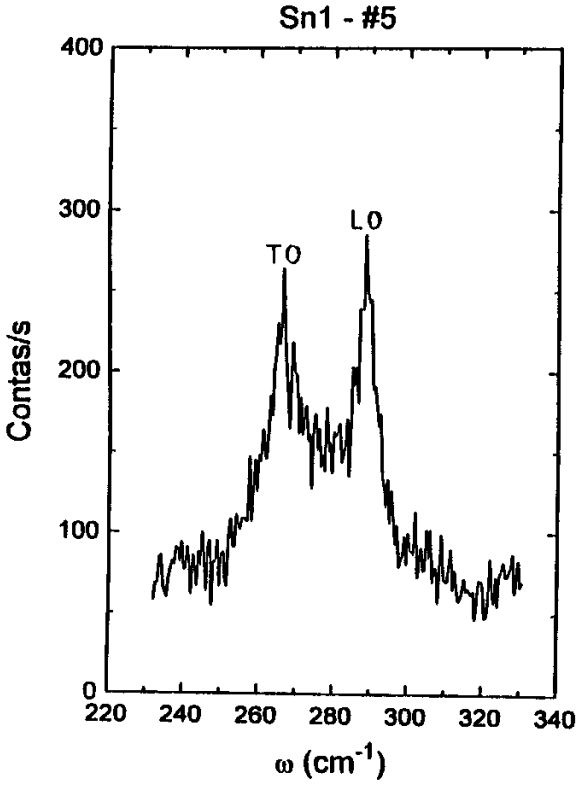


Figura 5.30: Espectros Raman para amostra difundida 850°C/60s, SOG com 5% de Sn e sem sobre-pressão de Arsênio. Medidas feitas em média a: a) 500Å e b) 900Å.

Fig. 5.31a podemos notar um pico em 1,511eV referente a transições banda a banda do GaAs. Os níveis aceitadores 1,491eV e 1,488eV são devidos a impurezas provenientes do crescimento do substrato (Carbono, Silício ou Zinco). A Fig. 5.31b podemos ver o espectro para energias mais baixas, onde um sinal bem fraco existe por volta de 1,25-1,30eV.

Os espectros para amostra difundida a 900°C/60s, sem sobre-pressão de Arsênio, utilizando SOG com 5% de Sn são mostrados na Fig. 5.32. Na Fig. 5.32a podemos notar o aparecimento de um nível raso doador devido ao Estanho em 1,510eV. O nível referente a transições banda a banda foi deslocado para 1,513eV. Uma possível explicação para o fato, é que ele deve ser devido a desordem da rede (como foi visto nas medidas de Espectroscopia Raman). Esta desordem pode deslocar as linhas do espectro. Podemos notar também que os níveis aceitadores (1,488 e 1,491eV) permaneceram inalterados, ou seja, a amostra não apresentou sinais de fonte SOG contaminada com Zinco, como o espectro da amostra difundida com SOG fabricado pela Filmtronics (Fig. 5.6). No espectro mostrado na Fig. 5.32b podemos notar um pico em 1,236eV. Este pico está associado a transições entre Sn doador e vacâncias de Gálio[49], comprovando a existência deste defeito pontual em nossas amostras.

Quanto as medidas de Fotorefletância, elas também foram feitas pelo Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW/UNICAMP[3]. Esta caracterização é feita através da medida da luz que é refletida pelo substrato. Modulando o campo elétrico na superfície da amostra através de um laser pulsado, podemos medir a derivada do espectro da luz refletida. Deste novo espectro, podemos medir E_0, $E_0 + \Delta E_0$, E_1, $E_1 + \Delta E_1$, que são as bandas proibidas medidas em vários pontos do diagrama de bandas do semicondutor. E_0 é a transição fundamental, ou seja, no caso do GaAs é a diferença de energia entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência. Já E_1 é a banda proibida do GaAs quando as bandas de condução e valência estão paralelas no diagrama. Para medir regiões superficiais (que é o que nos interessa), a melhor medida é a de E_1. Na região de E_0, a luz penetra por volta de 1μm e o sinal do corpo do substrato será maior que o da camada difundida. A Fig. 5.33 mostra o espectro de fotorefletância onde podemos medir E_1. Podemos ver três espectros:

Ref.: substrato de GaAs sem tratamento (referência).

Sn1: amostra difundida a 850°C/60s, sem sobre-pressão de Arsênio, SOG com 5% de Sn.

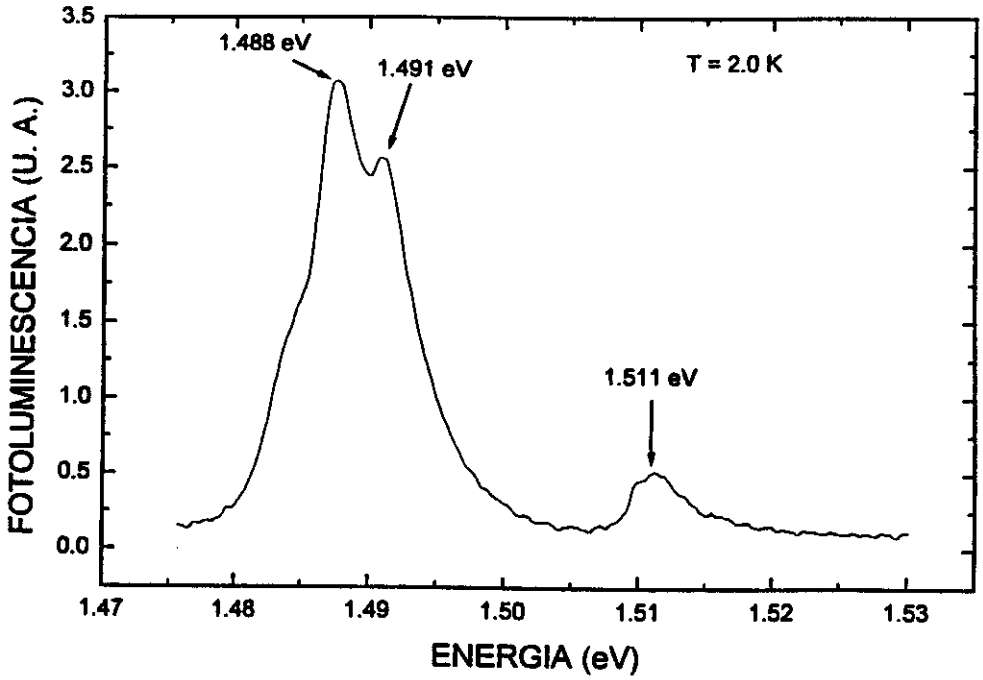
Sn44: amostra difundida a 850°C/60s, sem sobre-pressão de Arsênio, SOG com 5% de Sn + 4% de Ga.

Pela figura podemos ver que E_1 se desloca para baixas energias. Este comportamento é associado a expansão da rede cristalina por causa da incorporação de Estanho. Porém, podemos notar que a rede da amostra Sn44 está mais expandida que a da amostra Sn1, apesar da amostra Sn1 ser mais dopada (vide tabela IV), ou seja, tenha mais átomos de Sn substitucionais. Este é um forte indício da existência de átomos de Estanho intersticiais na amostra Sn44. Este fato concorda com o que previámos: o Ga existente na fonte SOG deve diminuir as vacâncias de Ga, diminuindo assim o número de sítios da rede que o Estanho ocupará, tornando-se substitucional.

Para realmente saber se existe átomos de Estanho intersticiais, ou se a perda da cristalinidade é devida apenas a incorporação de Estanho, etc, é necessário um estudo mais aprofundado utilizando também outras técnicas (SIMS, Raio-x, etc). As medidas ópticas são medidas qualitativas, que nos dão indícios do que está ocorrendo com a rede cristalina durante a difusão.

[3]Medidas feitas por Evaldo Ribeiro/IFGW.

a)



b)

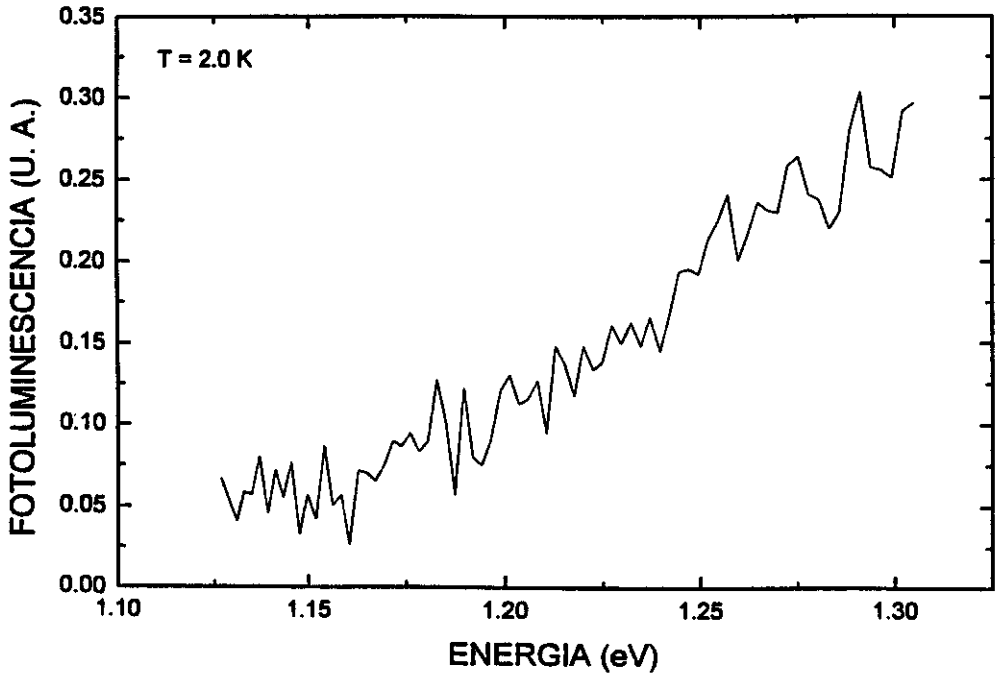
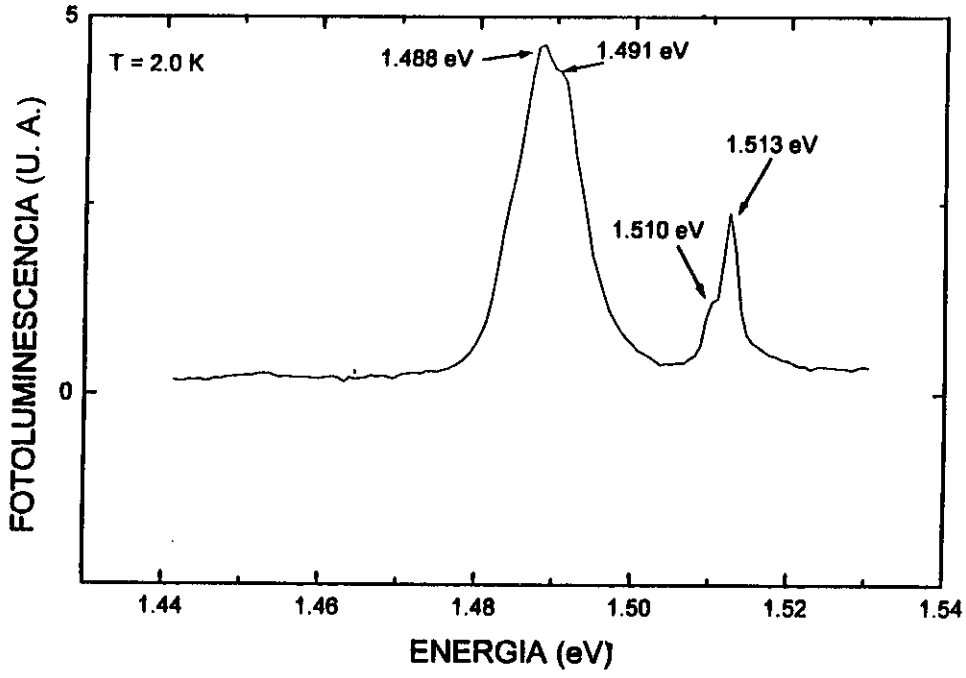


Figura 5.31: Espectros de Fotoluninescência a 2K para substrato de GaAs sem tratamento: a) Faixa de energia: 1,47 a 1,53eV e b) Faixa de energia: 1,15 a 1,30eV.

a)



b)

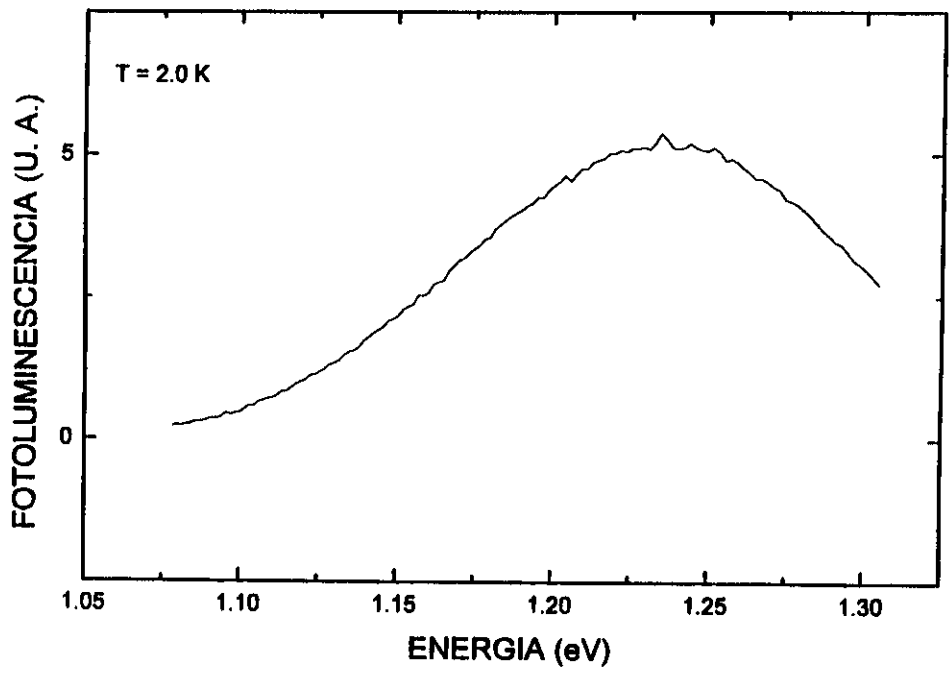


Figura 5.32: Espectros de Fotoluninescência a 2K para amostra difundida 900°C/60s, SOG com 5% de Sn e sem sobre-pressão de Arsênio. a) Faixa de energia: 1,44 a 1,53eV e b) Faixa de energia: 1,07 a 1,30eV.

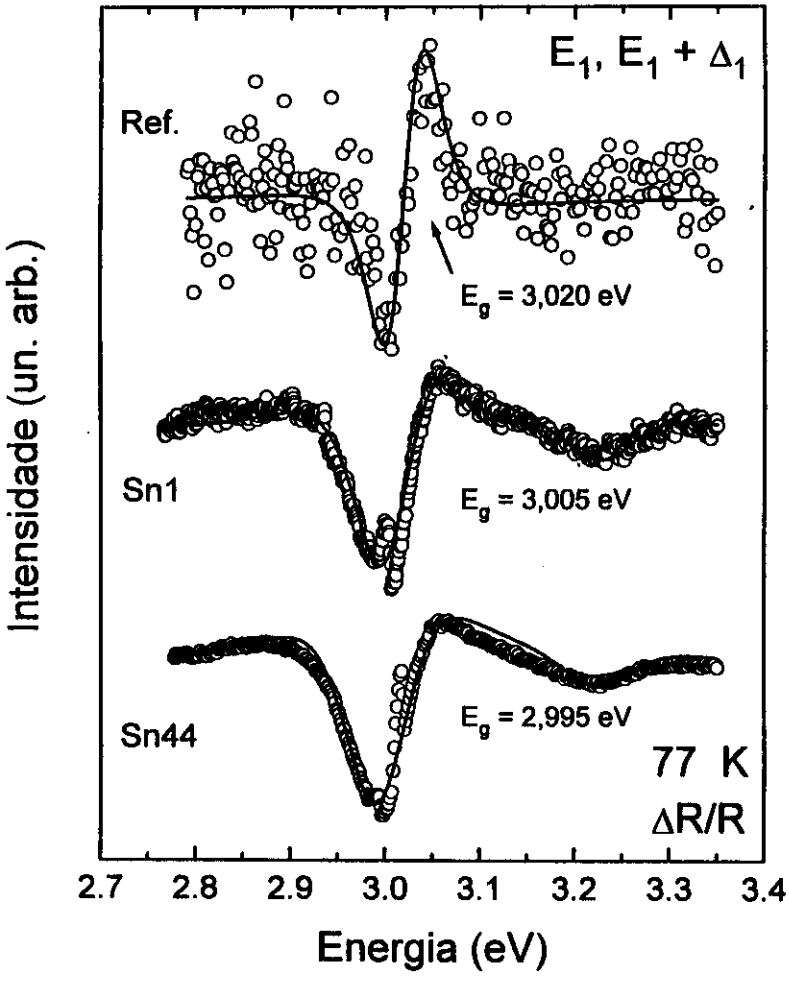


Figura 5.33: Espectros de Fotorefletância a 77K - Ref.: substrato de GaAs sem tratamento (referência); Sn1: amostra difundida 850°C/60s, SOG com 5% de Sn e sem sobre-pressão de Arsênio; Sn44: amostra difundida 850°C/60s, SOG com 5% de Sn + 4% de Ga, sem sobre-pressão de Arsênio.

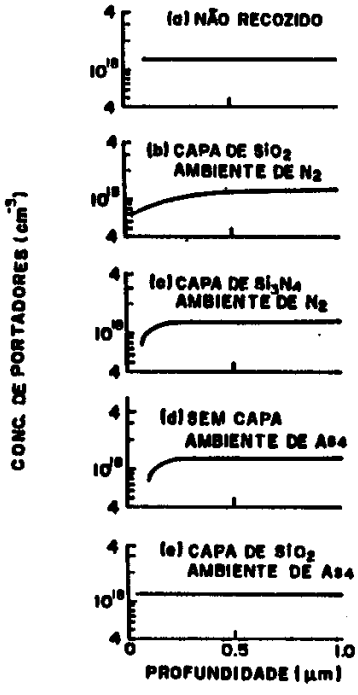


Figura 5.34: Concentração de Portadores x Profundidade: GaAs:Si ("bulk") após recozimento a 800°C/30min[48].

5.3.4 Análise dos resultados

Para explicar o fenômeno Difusão de Sn x Sobre-pressão de vapor de As, recorremos mais uma vez à literatura. Porém, não existe nada à respeito sobre o assunto. Encontramos apenas um estudo feito por Campbell *et al.* (1984)[48] sobre o uso de ambiente de Arsênio + encapsulamento como proteção da superfície do GaAs durante o recozimento. Os autores utilizaram capas de SiO_2 e Si_3N_4 com e sem ambiente de As em recozimento a 800°C durante 30min. Para estudar a degradação da superfície, eles utilizaram GaAs tipo n ($1{,}4.10^{18}cm^{-3}$) dopado com Si e mediram o perfil de dopagem após os recozimentos. Os resultados obtidos estão na Fig. 5.34.

Pelos resultados podemos notar que tanto para capa de SiO_2 quanto para Si_3N_4 com ambiente de N_2, há uma queda na concentração de portadores perto da superfície ($\sim 0{,}5\mu m$ para SiO_2). Eles atribuem esta queda à degradação do GaAs durante o recozimento pela perda de Ga que se difunde pela capa (filme). Porém, quando utilizaram um ambiente de Arsina, não ocorreu degradação.

A questão de porque a degradação (ou difusão de Ga pelo filme) é evitada quando utilizamos sobre-pressão de As é respondida em 1991 por Katayama[47]. Como já foi descrito no capítulo 3, na interface $SiO_2/GaAs$ ocorrem as seguintes reações :

$$3SiO_2 + 4GaAs \rightleftharpoons 4Ga + 2As_2O_3 + 3Si$$

$$As_2O_3 + 2GaAs \rightleftharpoons Ga_2O_3 + 4As$$

A primeira reação produz o Gálio que irá se difundir pelo filme. A segunda mostra que o As_2O_3 (que também é fórmado durante a primeira reação) é bastante instável e logo se transforma em $Ga_2O_3 + As$. Este Arsênio é rapidamente evaporado da interface saindo por micro-rachaduras que se formam durante o recozimento RTP. Quando não há sobre-pressão de As, as reações

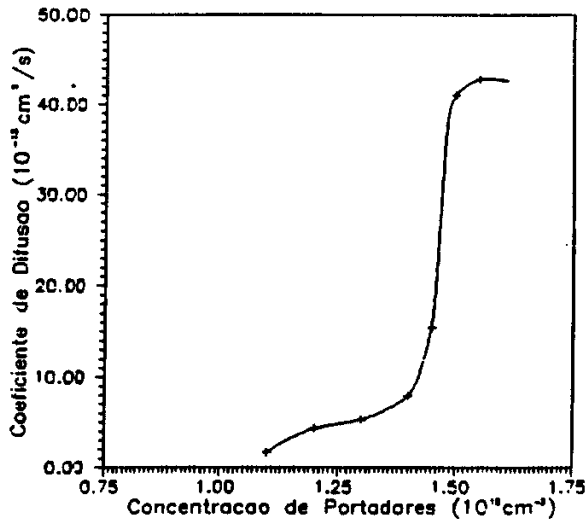


Figura 5.35: Coeficiente de Difusão x Concentração de Portadores - cálculo utilizando Técnica de Boltzman-Matano - Difusão: 900°C/60s, SOG dopado com 5% de Sn, sem sobre-pressão de vapor de As.

tendem para o lado direito, ou seja: o As é evaporado continuamente; o As_2O_3 reage com o GaAs formando mais As (segunda reação) fazendo com que o SiO_2 reaja também com o GaAs formando mais As_2O_3 e Ga (primeira reação). Portanto, temos mais Ga livre da superfície para se difundir pelo filme de SiO_2 .

Quando criamos um ambiente de As durante o recozimento, diminuímos o gradiente de concentração de As entre o GaAs e o ambiente, fazendo com que o As não se evapore mais continuamente. Com isso, as reações tendem a se extinguir, diminuindo a produção tanto de As quanto de Ga (diminuindo também sua difusão pelo filme).

No caso de nossa difusão é isso que deve estar ocorrendo. Sem sobre-pressão de vapor de As, temos mais Ga saindo da rede e se difundindo pelo filme, aumentando assim as V_{Ga} na rede cristalina que o Sn ocupará durante a difusão. Quando criamos a sobre-pressão de vapor de As tanto através do método de Aproximação quanto por EOP, temos menos Ga saindo da rede e portanto menor será a concentração de sítios que o Sn terá para ocupar. Quanto maior a sobre-pressão, menor a concentração de Sn. Podemos ver isso claramente pelos nossos resultados: a difusão diminui com o método de Aproximação, mas cai mais drasticamente para o método EOP, que produz uma sobre-pressão de vapor de As maior.

Podemos traçar um paralelo entre as nossas difusões com e sem sobre-pressão de vapor de Arsênio com os métodos existentes na literatura sobre difusão de Estanho [12, 13]. Para descobrir se o nosso coeficiente de difusão depende da concentração (como prevêm os modelos descritos no capítulo 3) aplicamos a técnica de Boltzman-Matano[3] que, a partir do perfil de dopagem, calcula o coef. de difusão em função da concentração de impurezas. Para tanto, utilizamos um programa de computador desenvolvido por Alexandre Lujan[1]. Através deste programa, calculamos o coeficiente de difusão e verificamos que ele realmente depende da concentração de Sn. Um gráfico típico calculado é mostrado na Fig. 5.35. Notamos que para as concentrações mais altas os coef. de difusão tendiam a ficar constantes.

Para calcular a energia de ativação E_a e D_0, utilizamos a expressão para o coeficiente de

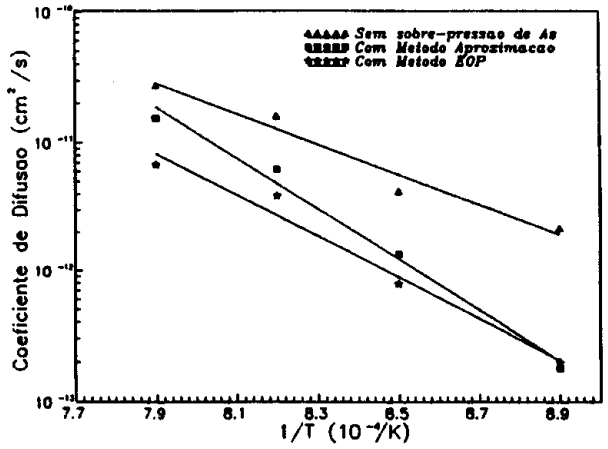


Figura 5.36: Coeficiente de Difusão x 1/T - tempo de difusão: 60s.

difusão:

$$D = D_0 exp(-E_a/kT)$$

e plotamos D x 1/T para difusões feitas durante 60s. Os valores do coef. de difusão utilizados nos gráficos foram os valores para as concentrações onde D era constante. A Fig. 5.36 mostra os gráficos para difusões sem sobre-pressão de As, com método de Aproximação e método EOP. Os coeficientes variaram da ordem de 10^{-13} a 10^{-11}cm^2/s, dependendo da temperatura e se o recozimento foi feito com ou sem sobre-pressão de As.

Por regressão, calculamos as expressões de D em cm^2/s:

Sem sobre-pressão de vapor de As D(T) = 4,93.10^{-2} exp(-2,3/kT)

Método Aproximação D(T) = 6,5.10^{-1} exp(-3,9/kT)

Método EOP D(T) = 39,5 exp(-3,2/kT)

Pelo gráfico, podemos perceber dois mecanismos distintos entre difusão sem sobre-pressão de vapor de Arsênio e utilizando o método EOP. No caso do método de Aproximação, temos um mecanismo intermediário: para temperaturas mais baixas, os coef. de difusão são próximos aos obtidos utilizando EOP e para maiores temperaturas os coeficientes tendem a difusão sem sobre-pressão.

No caso de difusão sem sobre-pressão temos E_a = 2,3eV, valor bem menor do que o obtido para difusão com método EOP (E_a = 3,2eV). Isto demonstra que para difusão sem sobre-pressão, o mecanismo de difusão predominante deve ser por sítios intersticiais, pois este valor está próximo da energia de ativação para difusão ao longo intersticios [12].

Baseando-se no fato que o Estanho está se difundindo intersticialmente e nas reações já reportadas pela literatura que ocorrem na interface SiO_2/GaAs, podemos estabelecer o mecanismo de difusão de Estanho a partir de fonte SOG dependente da sobre-pressão de vapor de Arsênio. Neste caso, podemos ter dois mecanismos agindo: o SID (Dissociação Substitucional-Intersticial) e o mecanismo "kick-out", ambos descritos no capítulo 3. As reações que ocorrem na interface SOG/GaAs produzem Ga e As:

1. Quando o Ga sai da rede cristalina do GaAs, ele pode se difundir no filme SOG ou cair em um interstício, emitindo átomos de Gálio intersticiais (Ga_I).

2. No caso do Arsênio, ele irá evaporar-se por micro-rachaduras e/ou porosidades do filme, ou emitirá vacâncias de Ga (V_{Ga}), pois procurará Ga para se incorporar novamente na rede cristalina, ou emitirá As_I (que não afeta a difusão de Sn).

3. Ao mesmo tempo, temos o Estanho saindo do filme SOG e se difundindo no GaAs. Ele se difundirá até achar uma vacância V_{Ga} para ocupar (mecanismo SID). Porém, nesta região próxima a superfície, também existem átomos de Ga intersticiais (que estão tentando se difundir no filme). Estes Ga_I tenderão a "chutar" os átomos de Sn que ocupam o seu lugar na rede (mecanismo "kick-out"). O Sn se tornará intersticial de novo, até atingir uma nova vacância e assim por diante.

Com isso, o Sn será levado por Ga_I e V_{Ga} para regiões mais profundas no GaAs, aumentando assim o coeficiente de difusão. Como o número de V_{Ga} é aumentado pela interação com o filme, aumentaremos a solubilidade do Sn no GaAs e portanto teremos mais átomos de Estanho substitucionais (Sn_{Ga}).

No caso de usarmos sobre-pressão de vapor de As, as reações na interface que produzem Ga e As diminuirão. Os mecanismos tornam-se menos intensos (por redução da concentração de Ga_I e V_{Ga}) fazendo com que outro mecanismo, difusão ao longo da sitíos de Ga na rede, predomine.

A adição de Gálio ao SOG mostrou ser menos efetivo na supressão da difusão de Ga no filme e, consequentemente, na formação de vacâncias de Ga, comparado à utilização de sobre-pressão de vapor de Arsênio.

Obtivemos maiores coeficientes de difusão para as difusões sem sobre-pressão, e os nossos valores estão bem próximos aos encontramos em literatura[12].

De forma geral, obtivemos ótimos resultados com a difusão de Estanho. Obtivemos junções rasas e abruptas (<0,5μm) como desejávamos, alta concentração (1-3.10^{18}cm^{-3}) e boas mobilidades (média acima de 1000cm^2/V.s). Além disso, conseguimos estudar a difusão de Estanho via defeitos pontuais (V_{Ga} e Ga_I): sabendo controlá-los, podemos aumentar a solubilidade do Sn no GaAs e obter um coeficiente de difusão maior.

Capítulo 6

Implantação Iônica de Magnésio em GaAs

6.1 Introdução

Uma técnica de dopagem alternativa ao da difusão e ao mesmo tempo bastante popular, é a implantação iônica. Neste capítulo, descreveremos nossas experiências com a implantação iônica de Magnésio em GaAs. Embora não seja o mesmo dopante estudado no capítulo anterior, este estudo nos fornece uma comparação qualitativa entre as duas técnicas de dopagem. Mais do que isso, no caso específico do Magnésio, conseguimos estudar a influência dos defeitos pontuais (produzidos pela implantação) na difusão dos íons implantados durante o recozimento, como veremos adiante.

Optamos pelo Magnésio porque este íon é bastante leve, podendo penetrar mais facilmente na rede do GaAs e não produzir tantos danos. Ele é um doador tipo p em GaAs e sua implantação pode ser utilizada para a formação de uma camada p enterrada na fabricação de transistores MESFET. Com esse intuito, implantamos Mg utilizando altas energias. Pela literatura, sabemos que para altas doses, o Magnésio se difunde no GaAs. A fim de estudar também este mecanismos, utilizamos doses acima de 1.10^{14}cm^{-2}. A seguir descreveremos nosso trabalho sobre o assunto.

6.2 Procedimentos Experimentais

Baseados na pesquisa bibliográfica descrita no capítulo 3, optamos por realizar nosso estudo de implantação de Magnésio em GaAs seguindo as seguintes condições:

RTA (Rapid Thermal Annealing): De acordo com nossa pesquisa bibliográfica, o recozimento térmico rápido fornece melhores resultados que o feito em fornos convencionais: além de controlar melhor o processo, usa tempos menores, o que é ideal para compostos III-V.

Método EOP (Enhanced Overpressure Proximity): Este método possue grandes vantagens sobre os outros métodos para a proteção da superfície do GaAs. Ele resulta em resultados compatíveis ou superiores as outras técnicas e evita o uso de dielétricos.

Simples e Dupla-implantação Iônica: Como também já vimos no capítulo 3, alguns autores obtiveram boas ativações utilizando dupla-implantação (Mg + As e Mg + P) por causa do

aumento da concentração de vacâncias de Gálio. Optamos por implantar Fósforo pois, por ser um átomo menor, causa menos danos à rede.

Unindo estes méritos, optamos por fazer a implantação de Mg nas seguintes séries:

Serie	Íon	Energia(keV)	Dose(cm^{-2})
I	Mg	200	1.10^{14}
II	Mg	100	1.10^{15}
III	Mg	100	1.10^{15}
	P	130	1.10^{15}

As implantações foram feitas em GaAs semi-isolante, sem dopagem, orientação (100) pelo Prof. Joel P. de Souza da UFRGS nas condições citadas acima com 7° de inclinação e 22° de rotação em relação ao chanfro da lâmina. No caso da série III, optamos por implantar o Fósforo de modo que os perfís se sobreponham, pois os melhores resultados foram obtidos utilizando esta condição[30]. Para isso realizamos diversas simulações usando o programa TRIM para escolher a melhor energia da implantação de P.[1] O programa TRIM utiliza-se do método Monte Carlo para calcular a trajetória do íon dentro do substrato. A dose escolhida foi de $1.10^{15}cm^{-2}$. As Fig. 6.1a e Fig. 6.1b mostram, respectivamente, os perfís simulados de Mg e P para as condições onde os perfís mais coincidiram. A energia escolhida para o Fósforo foi, então, 130keV. Pela simulação, o R_P para o perfil de Mg (100keV) foi de 124nm, ΔR_P de 58nm e concentração de pico de $6{,}78.10^{18}cm^{-3}$. Para o perfil de P (130keV), o R_P foi 126nm com ΔR_P de 59nm e concentração de pico de $6.74.10^{18}cm^{-3}$.

Os recozimentos foram feitos no forno AG Heatpulse 410 do LSI/EPUSP em temperaturas que variaram de 850 a 1050°C com tempos de 5 a 30s. A medida de temperatura foi feita por pirômetro. Usamos o método EOP que descrevemos no capítulo anterior para criar uma sobre-pressão de vapor de Arsênio e assim impedir a degradação da superfície das amostras.

A caracterização elétrica das camadas recozidas foi feita através de medidas de Efeito Hall e C-V Eletroquímico. Realizamos também medidas de Espectroscopia Raman[2] para analisar os defeitos na rede cristalina após os recozimentos. Todas estas medidas foram feitas do mesmo modo que para as camadas difundidas de Sn, descritas no capítulo anterior, com a diferença que para o Efeito Hall utilizamos contatos ôhmicos de In + Zn.

6.3 Caracterização das Amostras e Análise dos Resultados

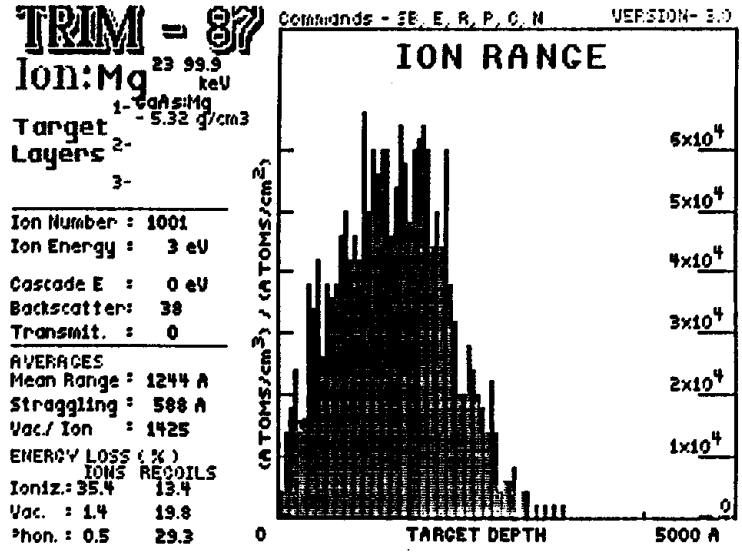
6.3.1 Série I

Os resultados de Efeito Hall para a série I são mostrados na tabela I. Os resultados de Efeito Hall mostraram que nossas amostras tiveram uma boa ativação. Usando como parâmetro de comparação a resistência de folha, pois ela depende tanto da concentração de portadores quanto da mobilidade, podemos comparar nossos resultados com os obtidos por Choudhury [27]. Para o recozimento a 850°C-30s obtivemos 482Ω/□ de resistência de folha, enquanto Choudhury obteve 641Ω/□. Para 950°C-10s, obtivemos 462Ω/□ e os autores 472Ω/□. Finalmente, para 1000°C-5s, obtivemos 471Ω/□, e eles 489Ω/□.

[1] Simulações feitas pelo Prof. Marcio Pudense/IFGW.

[2] Medidas feitas por Evaldo Ribeiro/IFGW.

a)



b)

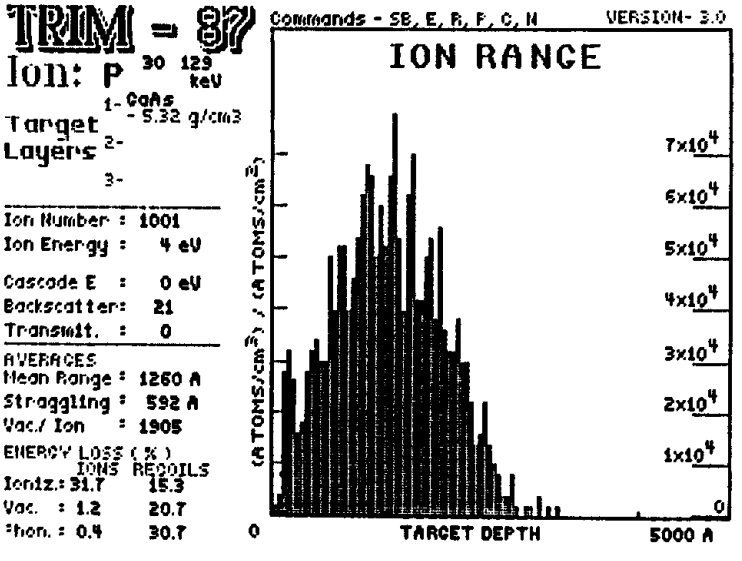


Figura 6.1: Simulação usando o programa TRIM: a) Perfil Conc. de Magnésio x Profundidade para 100keV b) Perfil Conc. de Fósforo x Profundidade para 130keV

Tabela I: Medidas de Efeito Hall das camadas implantadas com Mg nas seguintes condições: dose de $1.10^{14}cm^{-2}$, energia de 200keV e recozimento em forno RTA utilizando método EOP

Amostra	T(°C)	t(s)	$\mu(cm^2/V.s)$	$R_s(\Omega/\square)$	$P(10^{14}cm^{-2})$
IMg01	850	15	103	570	1,06
IMg02	850	30	90	482	1,45
IMg03	900	5	110	560	1,01
IMg04	900	10	121	483	1,07
IMg05	900	20	116	470	1,15
IMg06	950	5	133	448	1,05
IMg07	950	10	120	462	1,13
IMg08	1000	5	137	471	0,97

Onde: T = temperatura, t= tempo, μ = mobilidade, R_s = resistência de folha, P = Concentração de folha de buracos

Logo, nossas resistências foram sempre menores que as obtidas por Choudhury, o que prova que nossas camadas são de qualidade compatível com as obtidas pelos autores e/ou que: a dose real da nossa implantação tenha sido maior que $1.10^{14}cm^{-2}$ ou tivemos imprecisão nas medidas de Efeito Hall. Os valores da concentração de folha de buracos da tabela I também indicam imprecisão na calibração do implantador ou nas medidas de Efeito Hall.

De acordo com nossos resultados de Efeito Hall, o melhor recozimento foi o de 950°C-5s que resulta na menor resistência de folha e na segunda maior mobilidade. A maior mobilidade foi obtida para 1000°C, que comprova o que já foi discutido em nossa pesquisa bibliográfica: quanto maior a temperatura de recozimento, menor os danos remanescentes da implantação e portanto maior a mobilidade. Por outro lado, temos que a perda de As aumenta com a temperatura, que por sua vez reduz a mobilidade. Assim, como nossa máxima mobilidade persiste até ~1000°C, podemos concluir que o método EOP empregado é bastante eficiente para suprimir a perda de As.

Medimos também o perfil de dopagem das amostras implantadas através de C-V eletroquímico. O resultados das medidas estão nas Fig. 6.2, Fig. 6.3 e Fig. 6.4. Elas também mostram o perfil calculado através da distribuição Pearson IV, simulado pelo programa GATES, para o Mg implantado sem recozimento.

Quanto aos perfís experimentais, de modo geral eles não passaram da profundidade de 0,65μm e o pico de concentração de buracos ficou acima de $1,5.10^{18}cm^{-3}$.

Quanto aos perfís dos recozimentos a 850°C (Fig. 6.2) podemos ver uma grande redistribuição do perfil para 30s de recozimento (tempo muito longo), onde o perfil atingiu até 0,7μm. Pelos resultados do Efeito Hall, a mobilidade para esta temperatura é a menor, portanto os defeitos da rede não foram ainda bem eliminados. Logo, os perfís para esta temperatura tem baixa concentração ($\sim 1.10^{18}cm^{-3}$), pois não devem ter sido completamente ativados.

Para os recozimentos a 900°C (Fig. 6.3), obtivemos os melhores resultados: pico de conc. de buracos acima de $2,5.10^{18}cm^{-3}$ e menor redistribuição do perfil. No caso do perfil de 900°C/20s (Fig. 6.5) observamos o perfil de dopagem formado pela difusão "uphill" citado por Robinson *et al.*[31]. Este perfil se forma por causa dos defeitos pontuais criados pela implantação iônica no GaAs. Os íons de Magnésio ao entrarem na rede vão sendo freiados pelos choques com os átomos da rede cristalina do GaAs. Estas colisões farão com que os átomos de Ga e As saiam de

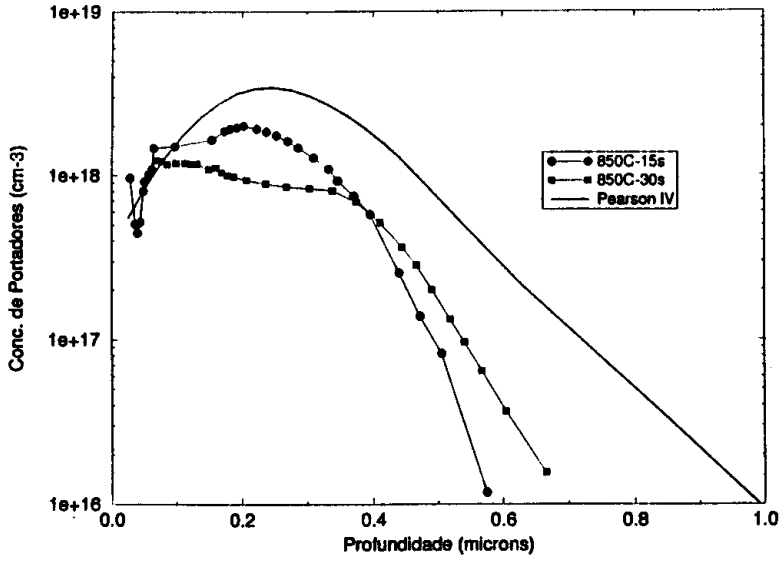


Figura 6.2: Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg01 (850°C - 15s) e IMg02 (850°C - 30s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP.

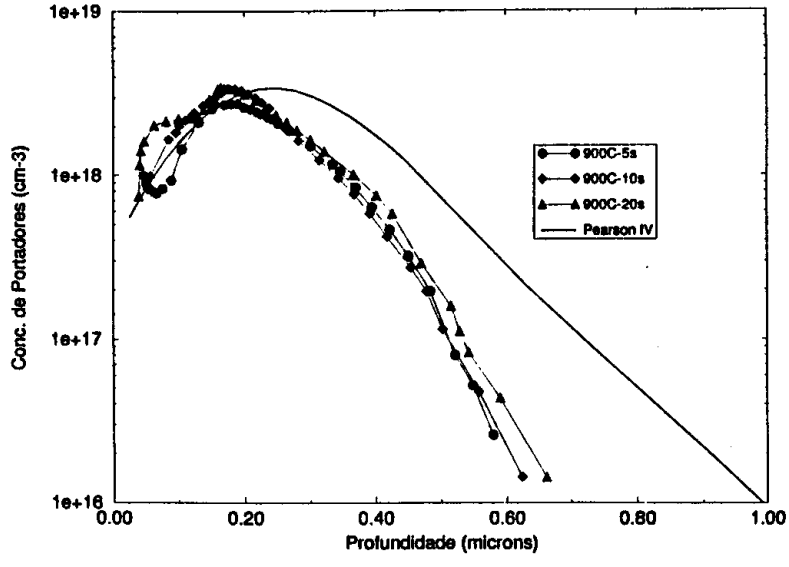


Figura 6.3: Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg03 (900°C - 5s), IMg04 (900°C - 10s) e IMg05 (900°C - 20s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP

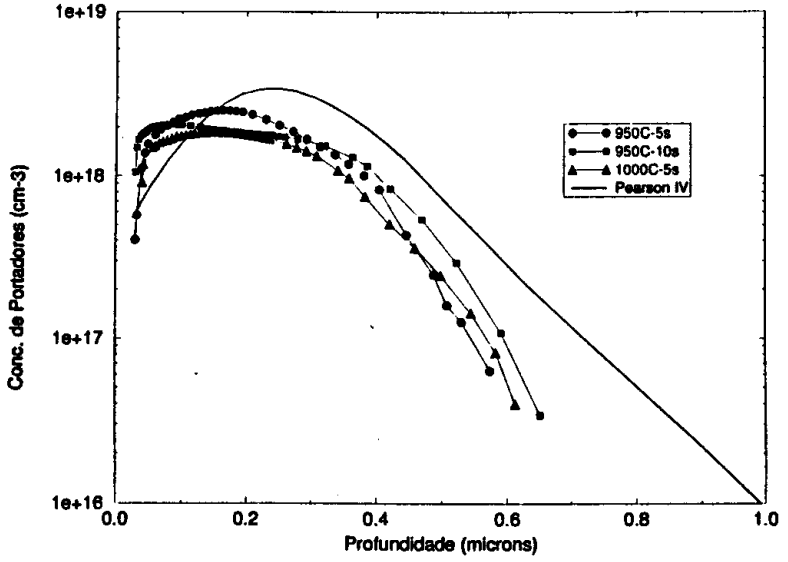


Figura 6.4: Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg06 (950°C - 5s), IMg07 (950°C - 10s) e IMg08 (1000°C - 5s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP

suas posições originais, indo para regiões mais profundas do substrato. Formam-se, então, duas regiões: uma próxima à superfície rica em vacâncias de Gálio (V_{Ga}) e de baixo potencial químico e outra mais profunda rica em Gálio intersticial (Ga_I) e de alto potencial químico. Novamente, como no caso da difusão de Estanho, estes defeitos pontuais (V_{Ga} e Ga_I) farão com que os mecanismos SID e "kick-out" entrem em ação e então ocorre a difusão "uphill" (os átomos de Mg irão de uma região de baixa concentração para uma de alta concentração):

1. Na região mais profunda, os átomos de Ga_I "chutarão" os átomos de Magnésio para sítios intersticiais (mecanismo "kick-out") e estes se difundiram rapidamente para dentro (formando uma "cauda" no perfil de dopagem) ou para a superfície.

2. Na região perto da superfície, os átomos de Magnésio são rapidamente aprisionados pelas V_{Ga}, tanto os que já se encontravam nesta região, quanto os que foram "chutados" da região mais profunda (mecanismo SID). Forma-se, então, um pico de concentração maior até que o implantado.

Deve-se salientar que apesar do Magnésio ir a favor do gradiente de concentração (o que não ocorre em difusões em condições ideais), ele se difunde contra o gradiente de potencial químico, que, na verdade, é a força que provoca a difusão. Na Fig. 6.5 podemos ver as três regiões características da difusão "Uphill": região com pico de concentração de $3{,}44.10^{18}cm^{-3}$, região de difusão dependente da concentração de Magnésio em forma de um "ombro" e região de difusão rápida em forma de "cauda".

Os perfís dos recozimentos a 950°C mostrados na Fig. 6.4 sofreram uma redistribuição diminuindo a região de "uphill". O perfil começa a formar um patamar a $\sim 2.10^{18}cm^{-3}$ devido a difusão para fora e para dentro do cristal. Para o recozimento a 1000°C, apesar do tempo utilizado ser curto (5s) esta tendência de difusão do Mg aumenta, diminuindo a ativação. Uma possível explicação para a maior difusão para dentro e para fora do GaAs em 950 e 1000°C comparado ao caso 900°C é a seguinte: no início do recozimento ainda existem muitas vacâncias de Gálio e átomos intersticiais na rede (danos de implantação) que aumentam a difusão "uphill" e

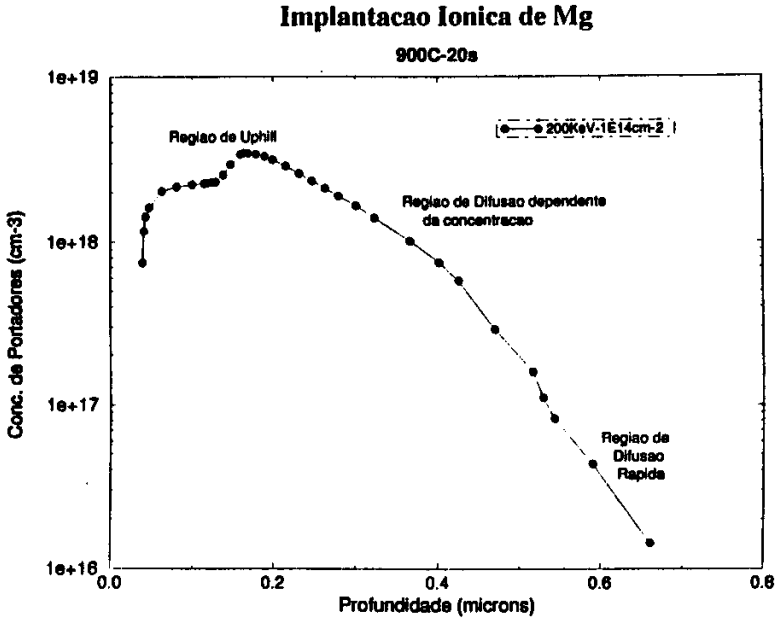


Figura 6.5: Perfil Concentração de Buracos x Profundidade - Amostra IMg05: 900°C/20s

não permitem a difusão do Mg para outras regiões do cristal. A partir de um dado instante, estes defeitos pontuais voltam à sua concentração de equilíbrio e o Mg começa a se difundir normalmente para dentro e para fora do substrato, diminuindo a ativação. Este instante é alcançado muito mais rapidamente quando aumentamos a temperatura (950 e 1000°C)[32].

Realizamos uma medida de Espectroscopia Raman na amostra recozida a 900°C/20s e a razão TO/LO foi 0,23. Apesar de existir o fônon TO, sua intensidade foi pequena, mostrando que a camada implantada está com poucos defeitos de cristalinidade.

6.3.2 Série II

O principal objetivo da série II foi obter uma referência para comparar a implantação simples de Mg com a dupla-implantação Mg + P (série III). Como a dose desta série é maior que para a primeira, a ativação deve ser menor, por causa do limite de solubilidade do Mg no GaAs. Os resultados de Efeito Hall são mostrados na tabela II. Pelos resultados, vemos que a ativação caiu bastante em relação à primeira série. Os melhores resultados foram para 900°C/5s. A partir de 1050°C a ativação começa a cair por causa da difusão de Mg para fora e para dentro no GaAs e também por causa da perda de Arsênio.

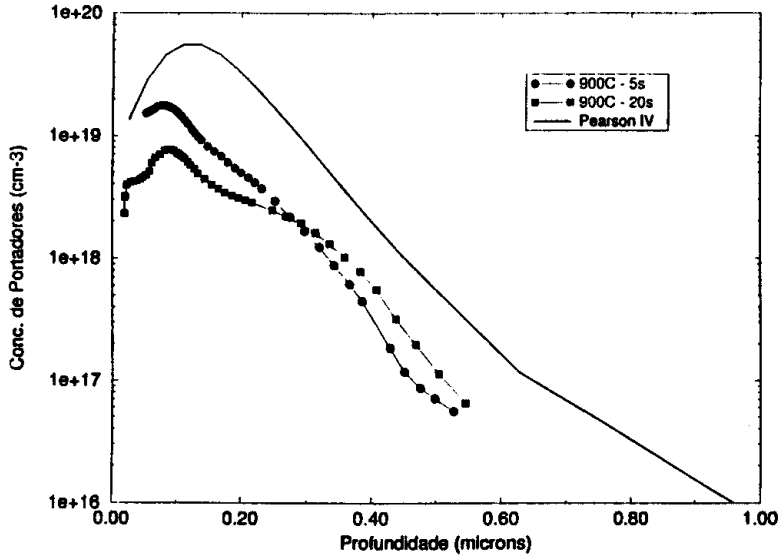


Figura 6.6: Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg17 (900°C/5s) e IMg18 (900°C/20s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP

Tabela II: Medidas de Efeito Hall das camadas impantadas com Mg nas seguintes condições: dose de $1.10^{15}cm^{-2}$, energia de 100keV e recozimento em forno RTA utilizando método EOP

Amostra	T(°C)	t(s)	$\mu(cm^2/V.s)$	$R_s(\Omega/\square)$	$P(10^{14}cm^{-2})$
IMg17	900	5	61	301	3,38
IMg18	900	20	70	349	2,25
IMg19	950	5	80	345	2,27
IMg20	950	10	80	384	2,05
IMg21	1000	2	83	338	2,23
IMg22	1000	5	74	344	2,45
IMg23	1050	2	86	374	1,95
IMg24	1050	5	77	492	1,64

A mobilidade também é menor que as obtidas na primeira série por causa da alta dose implantada que produziu mais danos à rede e por causa da alta dopagem. As Fig. 6.6, Fig. 6.7, Fig. 6.8, Fig. 6.9 mostram os perfís recozidos medidos por C-V Eletroquímico e a simulação utilizando-se distribuição Pearson IV.

Pelos perfís podemos notar que o melhor resultado foi para o recozimento a 900°C/5s. Ele obteve uma concentração de pico de $1,78.10^{19}cm^{-3}$ na profundidade de $0,073\mu m$. Seu perfil também mostra uma forma característica de difusão "uphill". Com o aumento da temperatura e do tempo observamos uma queda na concentração provocada pela redistribuição do Mg. Como vimos para a série I, quando aumentamos a temperatura, diminuímos mais rapidamente os defeitos pontuais que provocam o "uphill". Consequentemente, o Mg se difundirá para dentro e para fora do cristal, diminuindo, assim, a ativação. Até 1000°C/2s obtivemos picos de concentração por volta de $9.10^{18}cm^{-3}$, mas a partir daí, observamos uma queda na concentração de até uma ordem de grandeza.

Nossos resultados estão compatíveis com os obtidos por Choudhury *et al.*[28]. Em seu trabalho (descrito no capítulo 3), ele também obteve resistências de folha da ordem de $300\Omega/\square$ e uma

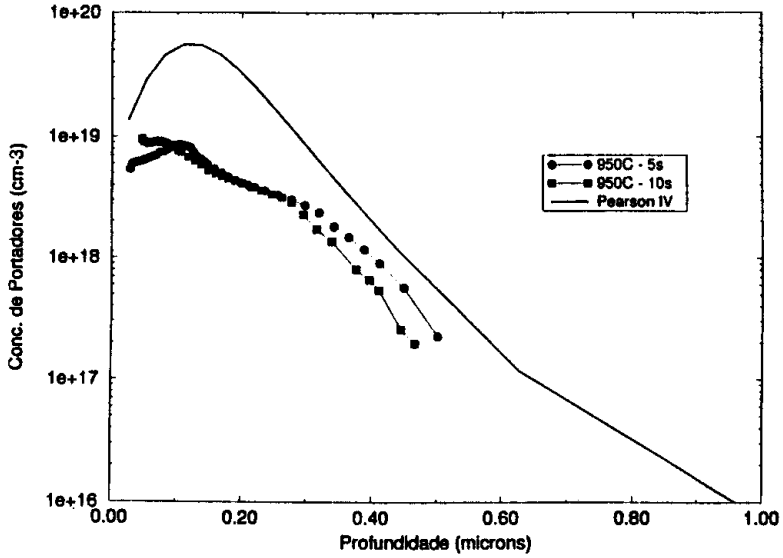


Figura 6.7: Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg19 (950°C/5s) e IMg20 (950°C/10s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP

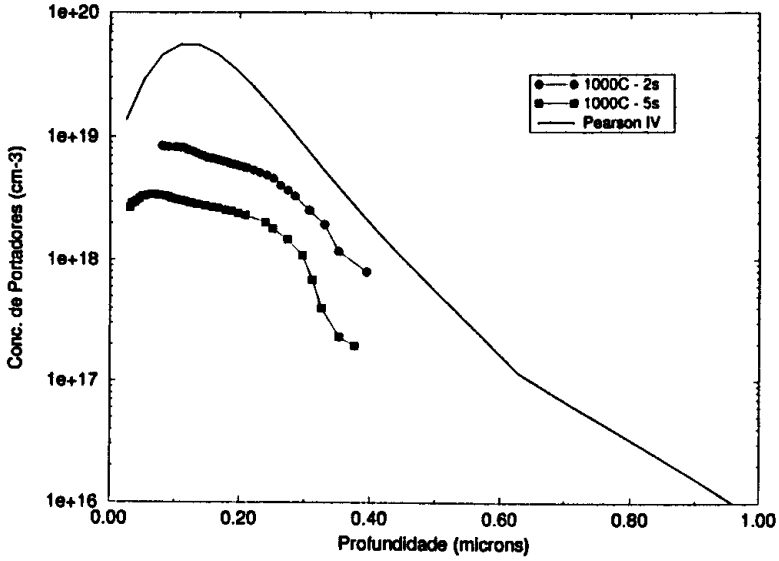


Figura 6.8: Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg21 (1000°C/2s) e IMg22 (1000°C/5s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP

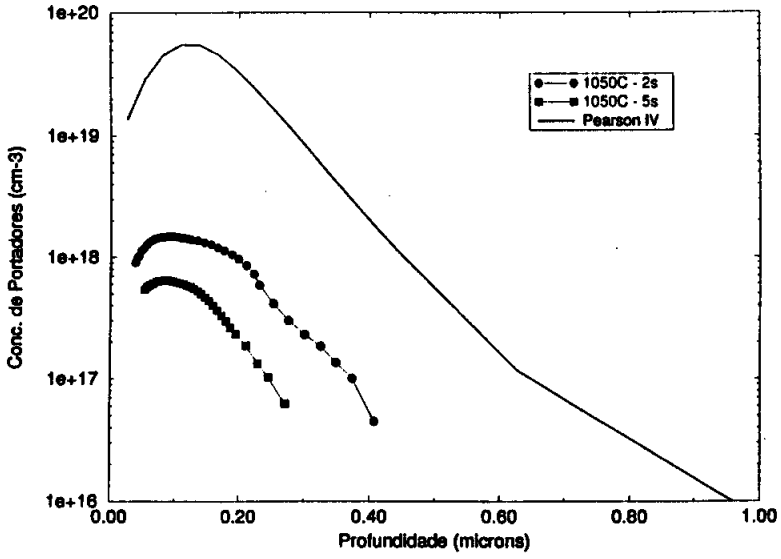


Figura 6.9: Concentração de Buracos x Profundidade - Amostras: IMg23 (1050°C/2s) e IMg24 (1050°C/5s) e perfil calculado por simulação Pearson IV - recozimentos em forno RTA utilizando método EOP

ativação de 15% em média.

Quanto as medidas de Espectroscopia Raman, fizemos análise em duas amostras:

1. 900°C/5s: TO/LO = 0,45
2. 1000°C/2s: TO/LO = 0,34

Estas medidas mostraram que a cristalinidade piorou em comparação a série I. Isto se deve a uma dose maior (que provoca maior dano à rede) e/ou maior concentração de Magnésio incorporado à rede cristalina do GaAs.

6.3.3 Série III

Passemos agora aos resultados obtidos para os recozimentos da série III, ou seja, dupla-implantação de Mg + P.

Os resultados das medidas de Efeito Hall são mostrados na tabela III.

Tabela III: Medidas de Efeito Hall das camadas com Dupla-implantação de Mg + P nas seguintes condições: Mg - dose de $1.10^{15}cm^{-2}$, energia de 100keV, P - dose de $1.10^{15}cm^{-2}$, energia de 130keV e recozimento em forno RTA utilizando método EOP

Amostra	T(°C)	t(s)	$\mu(cm^2/V.s)$	$R_s(\Omega/\square)$	$P(10^{14}cm^{-2})$
IMg09	900	5	38	172	9,62
IMg10	900	20	55	191	5,95
IMg11	950	5	57	177	6,25
IMg12	950	10	63	166	5,95
IMg13	1000	2	57	175	6,25
IMg14	1000	5	50	160	7,81
IMg15	1050	2	62	163	6,25
IMg16	1050	5	55	163	6,94

Comparando os resultados com os da série II, percebemos que a ativação aumentou três vezes, pois tanto a concentração de folha de buracos, quanto a resistência de folha variaram nestas proporções. Portanto, o Fósforo implantado realmente ocupou as vacâncias de Arsênio (pois também é um elemento da coluna IV), alterando o equilíbrio das concentrações de vacâncias de As e Ga na rede cristalina. Como o produto destas concentrações é constante, aumentamos a concentração de vacâncias de Ga e alteramos assim a solubilidade do Mg no GaAs: o Mg terá mais sítios para ocupar e se redistribuirá menos durante o recozimento, aumentando a ativação. A maior ativação foi (como para a série II) para recozimento a 900°C/5s. A mobilidade caiu em comparação a segunda série porque a dupla-implantação provoca mais danos à rede e também por causa da alta dopagem.

Por causa da alta concentração de buracos, não conseguimos obter os perfís de dopagem por C-V Eletroquímico, mas os resultados de Efeito Hall mostram que a ativação deve ser acima de 40%, logo os picos de concentração devem estar por volta de $2{,}5.10^{19}cm^{-3}$ (valor estimado pela relação da ativação entre as séries II e III, $\sim$ 3 vezes maior).

As medidas de Espectroscopia Raman também foram feitas em duas amostras, como no caso da série II:

1. 900°C/5s: TO/LO = 1,12
2. 1000°C/2s: TO/LO = 1,73

Nesta série III, observamos que o pico do fônon TO foi maior que o do fônon LO, demonstrando que a rede está bastante distorcida. Concluímos que estes defeitos se devem a: maior concentração de Mg na rede (ativação triplicou), incorporação de Fósforo na rede no lugar do Arsênio (causando distorções) e defeitos causados pela dupla-implantação. Estes fatores alteram a cristalinidade, além de afetar a mobilidade dos elétrons, como já foi visto pelas medidas de Efeito Hall.

Como dissemos na introdução o estudo feito sobre implantação iônica foi muito interessante: aprendemos sobre uma outra técnica de dopagem, utilizamos um dopante pouco estudado e que possui uma série de vantagens sobre os dopantes tradicionais (Zn, Cd e Be) e aprendemos mais uma vez como utilizar os defeitos pontuais para otimizar nossos processos de dopagem.

No caso específico da implantação iônica, conhecer e se utilizar dos defeitos pontuais é importantíssimo, visto que esta técnica provoca muitos danos à rede. O que antes era uma desvantagem, pode tornar-se um aliado. Mas para isso é preciso conhecer a técnica, estudar os defeitos pontuais gerados e saber como utilizá-los durante o recozimento.

Os resultados apresentados são concordantes com o modelo de difusão "uphill" apresentado por Robinson em et al.[31], ou seja, para recozimentos a 900°C, nosso perfil apresentou as seguintes características:

Pico de concentração: Região onde o Magnésio é aprisionado pelo excesso de vacâncias de Gálio (provocadas pelo choque dos íons de Mg na rede) e portanto não se difunde para fora do cristal;

Região de difusão dependente da concentração de Magnésio: Região onde o perfil tem a forma de um "ombro" ;

Região de difusão rápida: Em forma de "cauda", onde não existiam muitas vacâncias de Gálio e o Mg se difude mais rápido via interstícios.

Com isso, a ativação tornou-se elevada, pois o perfil não se redistribuiu e portanto não tivemos difusão de Mg para fora do cristal.

Confirmamos também a influência positiva da co-implantação de íons de Fósforo com o Mg. A ativação foi três vezes maior (acima de 40%) que para a implantação simples, utilizando dose de $1.10^{15}cm^{-2}$: resultados excelentes para uma dose tão alta e compatíveis com os obtidos pela literatura[28, 30].

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Difusão de Estanho em GaAs

Sobre a difusão de Estanho em GaAs utilizando processamento térmico rápido e fonte de difusão SOG podemos concluir que obtivemos boas camadas $n+$ rasas como era nosso objetivo. Conseguimos altas concentrações de portadores na superfície (1-3.10^{18}cm^{-3}, dependendo da temperatura de difusão). Obtivemos junções rasas (0,1-0,4μm) e abruptas, ideais para as regiões de fonte e dreno do transistor MESFET. As mobildades das camadas difundidas ficaram, em média, por volta de 1000cm^2/V.s, o que também é um bom valor. Portanto, comprovamos a viabilidade da técnica desenvolvida.

Também concluímos que a difusão de Estanho a partir de fonte SOG é altamente dependente da sobre-pressão de vapor de Arsênio. Outros trabalhos já relataram a dependência da sobre-pressão de Arsênio sobre a difusão de Gálio pelo filme de SiO_2. O Estanho ocupa o sítio do Gálio na rede cristalina do GaAs e portanto sua difusão deve estar altamente ligada aos defeitos pontuais de Gálio. Variando os parâmetros de difusão (temperatura, tempo e ambiente de Arsênio no forno), estabelecemos um mecanismo de difusão de Estanho baseado nos defeitos pontuais (Ga_I e V_{Ga}) formados pelas reações na interface SiO_2/GaAs. Quanto maior a sobre-pressão de Arsênio, menor será a emissão destes defeitos pela interface e menor será o coeficiente de difusão do Estanho.

Obtivemos também o método de preparação das fontes SOG. Isto nos deu maior flexibilidade, pois podemos escolher a concentração de dopantes que quisermos, além de permitir o estudo de outras impurezas. Esta técnica mostrou-se altamente satisfatória, pois obtivemos filmes de SiO_2 com boa qualidade, resistentes a altas temperaturas e a processamento térmico rápido.

7.2 Implantação Iônica de Magnésio em GaAs

Quanto à implantação iônica de Mg, também obtivemos bons resultados. A implantação feita com dose de 1.10^{14}cm^{-2} e energia de 200keV resultou em alta ativação após os recozimentos. Os melhores resultados foram a 900°C utilizando tempos curtos (5,10 e 20s) e a 950°C/5s. Para uma dose maior de 1.10^{15}cm^{-2} e energia de 100keV a ativação caiu graças a maior difusão do Mg por causa do limite de solubilidade. Porém, para a dupla-implantação Mg + P, a ativação triplicou. Isto ocorreu porque o Fósforo ocupou as vacâncias de Arsênio, provocando um aumento das vacâncias de Gálio. Alteramos, então, a solubilidade do Mg no GaAs, pois este átomo terá mais sítios de Gálio para ocupar, ativando-se. A melhor ativação para a dupla-implantação ocorreu a

900°C/5s.

Observamos também os mecanismos de difusão de Mg durante o recozimento. Identificamos difusão "uphill" provocada pelos defeitos pontuais criados durante a implantação (também Ga_I e V_{Ga}). Estes defeitos fizeram com que o Mg fosse de uma região de baixa concentração (rica em Ga_I e de alto potencial químico) para uma região de alta concentração (rica em V_{Ga} e de baixo potencial químico). As vacâncias de Gálio aprisionaram os átomos de Mg, diminuindo sua difusão para dentro e para fora do cristal, aumentando assim a ativação.

7.3 Difusão e Defeitos Pontuais

Como conclusão final, podemos dizer que existe uma interação similar entre os átomos de Estanho e Magnésio e os defeitos pontuais no GaAs. Nos dois casos, o mecanismo SID (Dissociação Substitucional-Intersticial) entra em ação, pois, tanto na difusão de Sn quanto na implantação iônica de Mg, temos que:

- V_{Ga}: provoca um aumento na concentração dos átomos substitucionais (Sn ou Mg) e consequentemente aumenta a solubilidade sólida.
- Ga_I: provoca um aumento no coeficiente de difusão dos dopantes (Sn ou Mg) pois, através do mecanismo "kick-out", faz com que estes átomos caiam em sítios intersticiais.

Com isso, concluímos que sabendo sua origem e como controlá-los, podemos utilizar os defeitos pontuais para otimizar os processos de dopagem.

7.4 Sugestões

Baseado no trabalho apresentado, temos as seguintes sugestões:

a) Para complementar e clarificar os resultados obtidos:

1. Análise por PA (Positron Annhilation) da concentração de vacâncias de Gálio após a difusão de Estanho com e sem sobre-pressão de vapor de Arsênio e após as implantações de Mg e Mg + P.
2. Análise por SIMS do perfil de Estanho após as difusões para detectar se há Estanho não ativo na rede do GaAs.
3. Estudo do filme SOG após tratamento térmico a altas temperaturas: espessura, composição química, etc.

b) Como ampliação e continuidade do trabalho:

1. Difusão de outros dopantes (Se, S, Mg, Zn) em outros substratos (InGaAs, InP) utilizando fonte SOG.
2. Utilização de filmes SOG de outra composição química como: TiO_2 ou Al_2O_3.
3. Estudo do recozimento simultâneo dos perfís implantados de Si e Mg para a fabricação de regiões n, $n+$, e p em um transistor MESFET com camada p enterrada.
4. Estudo do efeito do uso de capa SOG com e sem sobre-pressão de vapor de As sobre a ativação de Si e Mg após implantação iônica.

Bibliografia

[1] LUJAN A.S., Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 1990.

[2] KENDALL D.L., in: VVAA, Semiconductors and Semimetals, editado por R. K. Willardson e A. C. Beer, ed. Academic Press Inc., USA, vol.4, cap.3, 1968.

[3] TUCK B., Introduction to Diffusion in Semiconductors, IEE Monograph Series 16, Peter Peregrinus Ltd., England, 1974.

[4] CHIANG S.Y., PEARSON G.L., J. Appl. Phys., vol.46, p.2986, 1975.

[5] BOURGOIN J.C., VON BARDELEBEN H.J., STIEVENARD D., J. Appl. Phys., vol.64, p.R65, 1988.

[6] KROGER F.A., J. Phys. Chem. Solids, vol.23, p.1342, 1962.

[7] SZE, S.M., Physics of Semiconductors Devices, ed. John Wiley and Sons, Inc., segunda edição, USA, 1981.

[8] SHAW D., Phys. Stat. Sol. (a), vol.86, p.629, 1984.

[9] SHOCKLEY W., "Forming Semiconductive Devices by Ionic Bombardment", US Patent 2787564.

[10] GILES M.D., in: VVAA, VLSI Technology, editado por S.M. Sze, ed. McGraw-Hill Internation, USA, cap.8, 1988.

[11] WEISBERG L.R., BLANC J., Phys. Rev., vol.131, p. 1548, 1963.

[12] ARNOLD N., SCHMITT R., HEIME K., J. Phys. D: Appl. Phys., vol.17, p.443, 1984.

[13] PANISH M. B., J. Appl. Phys., vol.44, p.2659, 1973.

[14] FRANK F.C., TURNBULL, Phys. Rev., vol.104, p.617, 1956.

[15] WILLIAMS E.W., Phys. Rev., vol.168, p.922, 1968.

[16] BALIGA B.J., GANDHI S.K., J. Eletrochem. Soc., vol.126, p.137, 1979.

[17] GOLDSTEIN B., KELLER H., J. Appl. Phys., vol.32, p.1180, 1961.

[18] YAMAZAKI H., KAWASAKI Y., FUJIMOTO M., KUDO K., Japan. J. Appl. Phys., vol.14, p.717, 1975.

[19] FANE R.W., GOSS A.J., Solid-State Electron., vol.6, p.383, 1963.

[20] Hunsperger R.G., Wilson R.G., Jamba D.M., J. Appl. Phys., vol.43, p.1318, 1972.

[21] Yeo Y.K., Park Y.S., Yu P.W., J. Appl. Phys., vol.50, p.3274,1979.

[22] Choe B.D.,Yeo Y.K., Park Y.S., J. Appl. Phys., vol.51, p.4742,1980.

[23] Yeo Y.K., Park Y.S., Pedrotti F.L., Choe B.D., J. Appl. Phys., vol.53, p.6148, 1982.

[24] Blunt R.T., Szweda R., Lamb M.S.M., Cullis A.G., Electron. Lett., vol.20, p.444, 1984.

[25] Pearton S.J., Cummings K.D., Vella-Coleiro G.P., J. Appl. Phys., vol.58, p.3252, 1985.

[26] Patel K.K., Sealy B.J., Appl. Phys. Lett., vol.48, p.1467, 1986.

[27] Choudhury A.N.M.M., Armiento C.A., Appl. Phys. Lett., vol.49, p.1787, 1986.

[28] Choudhury A.N.M.M., Armiento C.A., Appl. Phys. Lett., vol.50, p.448, 1987.

[29] Humer-Hager T., Zwicknagl P., Japan. J. Appl. Phys., vol.27, p.428, 1987.

[30] Shen H., Zou Z., Xu H., Xia G., Zou S., Appl. Phys. Lett., vol.61, p.2093, 1992.

[31] Robinson H.G., Deal M.D., Stevenson D.A., Appl. Phys. Lett., Vol.56, p.554, 1989.

[32] Robinson H.G., Tese de Doutorado, Stanford/EUA, 1992.

[33] Gösele U., Morehead F., J. Appl. Phys., vol.52, p.4617, 1981.

[34] Shacham-Diamand Y.Y., Nachumovaki I., J. Electroc. Soc., vol.137, p.190, 1990.

[35] Ebelmen J.J., Ann., vol.57, p.331, 1846.

[36] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press,Inc., EUA, 1990.

[37] Pohl E.R., Osterholtz F.D. in: VVAA, Molecular Characterization of Composite Interfaces, editado por H. Ishida e G. Kumar, ed. Plemun, New York, USA, p.157, 1985.

[38] Iler R.K., The Chemistry of Silica, ed. Wiley, New York, USA, 1979.

[39] Keefer K.D., in: VVAA, Better Ceramics Through Chemistry, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark e D.R. Ulrich, ed. North-Holland, New York, USA, p. 15-24, 1984.

[40] Assink R.A., Kay B.D., J. Non-Crystalline Solids, vol.99, p.359, 1988.

[41] Strawbridge I., in: VVAA, Chemistry of Glasses, editado por A. Paul, ed. Chapman and Hall, segunda edição, USA, cap.3, 1990.

[42] Gualandris F., Masini L., Borghesi A., J. Elec. Mater., vol.20, p.299, 1990.

[43] Kitagawa A., Usami A., Wada T., Tokuda Y., Kano H., J.Appl. Phys., vol.61, p.1215, 1987.

[44] Armiento C.A., Prince F.C., Appl. Phys. Lett., vol.48, p.1623, 1986.

[45] KONIG U., SASSE E., J. Electroc. Soc., vol.130, p.950, 1983.

[46] KATAYAMA M., TOKUDA Y., ANDO N., IONUE Y., USAMI A., WADA T. , Appl. Phys. Lett., vol.54, p.2559, 1989.

[47] KATAYAMA M., TOKUDA Y., INOUE Y., USAMI A., WADA T., J.Appl. Phys., vol.69, p.3541, 1991.

[48] CAMPBELL P.M., AINA O., BALIGA B.J., Appl. Phys. Lett., vol.45, p.95, 1984.

[49] NISHIZAWA J., SHINOZAKI S., ISHIDA K., J. Appl. Phys., vol.44, p.1638, 1973.

[50] POLLAK F.H., in:VVAA Semiconductors and Semimetals, editado por R. K. Willardson e A. C. Beer, ed. Academic Press Inc., USA, vol.32, p.17, 1990.

[51] SANTOS, T.E.A., Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 1985.

[52] ROCHA, S., Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 1990.